Violeta Georgescu   Mardarie Sorohan

FIZICĂ MOLECULARĂ

Facultatea de Fizica
www.phys.uaic.ro
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza"

IASI, 1996

Referenţi ştiinţifici:
PROF. DR. ILIE D. BURSUC
PROF. DR. GHEORGHE ZET

ISBN 973-9149-56-1

VIOLETA GEORGESCU **M. SOROHAN**

FIZICĂ MOLECULARĂ

Editura Universităţii «Al. I. Cuza»
Iaşi – 1996

Coperta:
DRAGOŞ BUJDEI

Redactor:
EUGENIA MACOVEI

Culegere de texte:
DIANA ALEXANDRESCU
Tehnoredactare computerizată:
DRAGOŞ BUJDEI

Format: 70x100/16
Coli tipo: 24,25
Apărut: 1996
Comanda: 820

Tiparul executat la
Imprimeria Universității
«Al. I. Cuza» Păcurari 9
032/114947

CUVÂNT ÎNAINTE

Sub titlul *Fizică moleculară* sunt cuprinse, dupa cum ne-o confirma literatura de specialitate, studiul fenomenelor și proprietațile corpurilor determinate de caracteristicile moleculelor constituente, precum și de interacțiunile lor. Este un domeniu foarte vast al fizicii clasice cuprinzând în primul rând caracteristicile mecanice și termice ale corpurilor, dar și legile generale ce le guverneaza, legile termodinamicii și ale fizicii statistice care sunt esențiale în studiul tuturor proceselor fizice. Stabilirea unor relații corecte între lumea microscopica și cea macroscopica face posibila înțelegerea fenomenelor fizice și permite utilizarea rezultatelor teoretice în domeniul aplicativ.

Autorii nu și-au propus tratarea exhaustiva a acestor probleme, ci au urmarit o prezentare cât mai clara a fenomenelor și o orientare a cititorului astfel pregatit spre lucrari cu caracter teoretic mai accentuat, utilizând un aparat matematic adecvat. Bibliografia indicata vine sa sprijine orientarea cititorului.

Nu au fost omise fenomenele ce stau la baza unor procese tehnologice sau pe care se sprijina funcționarea unor aparate și instalații industriale (de exemplu: difuzia, efuzia, termodifuzia, frecarea interna, efectul Joule-Thomson, schimbari de stare de agregare). De asemenea, au fost incluse noțiuni despre cristalele lichide și despre materialele amorfe, materiale care au capatat o larga utilizare în tehnica contemporana.

În abordarea oricarui capitol din fizica, tehnica sau chiar biologie și medicina, cunoștințele de Fizica moleculara sunt indispensabile. Aceasta face ca lucrarea de fața sa prezinte interes atât pentru studenții care urmeaza un curs de fizica, dar și pentru specialiștii din domeniul fizicii sau din diferite domenii conexe.

AUTORII

CUPRINS

CAPITOLUL 1

TEMPERATURA. TERMOMETRIE

1.1. Noţiuni fundamentale

Termodinamica studiază proprietăţile fizice ale unor *sisteme* macroscopice, urmărind stabilirea unor relaţii între variaţiile *parametrilor* ce caracterizează starea acestora. Neluând în considerare structura sistemelor studiate, relaţiile care se stabilesc au un caracter foarte general, consecinţele lor fiind valabile pentru orice sistem macroscopic. Caracterul foarte general al legilor şi noţiunilor utilizate în termodinamică (ca de exemplu: sistem, parametru, stare etc.) îi conferă acesteia o situaţie aparte, fiind numită "un fel de gramatică a fizicii". Precizarea termenilor folosiţi în expunerea termodinamicii este de cea mai mare însemnătate.

1.1.1. Sistem

În abordarea unei probleme de termodinamică un lucru foarte important este precizarea obiectului de studiu: un corp, un număr oarecare de corpuri, o substanţă chimic pură, un amestec de substanţe, un câmp de radiaţii, etc. Generalizând, putem afirma că Termodinamica studiază părţi macroscopice *finite* ale Universului, numite *sisteme*. Restul Universului constituie mediul exterior. În practică, se consideră drept mediu exterior acea parte din Univers care este mai aproape de sistem, permiţând exercitarea unor influenţe reciproce. Separarea mintală a sistemului de studiat de restul Universului nu presupune izolarea lui. Termodinamica studiază în primul rând interacţiunile dintre sistem şi mediul exterior.

Uneori este necesar ca un sistem să fie descompus (mintal) în subsisteme, unul devenind sistem, iar celelalte mediul înconjurător. Alteori este util ca două sisteme să fie reunite în unul singur pentru a putea rezolva problema propusă.

1.1.2. Stare. Parametri de stare

Descrierea unui sistem se poate face prin precizarea tuturor proprietăţilor lui. Totalitatea proprietăţilor sistemului la un moment dat

definesc *starea* sistemului. Pentru o caracterizare cantitativă a stării sistemului trebuie să dispunem de o unitate de măsură, bine definită, pentru fiecare proprietate şi să putem măsura toate proprietăţile sistemului.

Din cele de mai sus ar rezulta că un sistem este caracterizat printr-un mare număr de mărimi, de parametri corespunzători proprietăţilor sistemului. Dar, nu toţi *parametrii* pot lua valori independente, între ei existând diferite relaţii. De exemplu pentru descrierea stării unei bare metalice paralelipipedice, încălzite la roşu, am putea folosi proprietăţile mecanice, termice şi optice, precizând următorii parametri: masa, densitatea, lungimea, lăţimea, înălţimea, volumul, temperatura, culoarea. Este evident că între parametrii geometrici există relaţiile cunoscute, deci nu toţi sunt independenţi, iar dacă se cunosc masa şi volumul nu mai e nevoie şi de densitate.

Deci, există un anumit număr de parametri independenţi care determină starea sistemului, ceilalţi putând fi determinaţi, pe baza relaţiilor presupuse cunoscute, funcţie de parametrii independenţi. Împărţirea în parametri independenţi şi parametri dependenţi este oarecum arbitrară şi poate fi diferită de la o situaţie la alta. Alegerea parametrilor independenţi, pentru un sistem dat, este una dintre cele mai importante probleme cu care începe de fapt studiul sistemului respectiv. După cum vom vedea şi în capitolele următoare, fiecărei modalităţi prin care sistemul schimbă energie cu mediul exterior îi corespunde un parametru macroscopic independent. Dacă un sistem este supus unei presiuni exterioare (schimbă energie mecanică cu mediul exterior) parametrul independent corespunzător este *presiunea* sau *volumul*, între ei existând o relaţie care se presupune cunoscută.

Din alt punct de vedere, parametrii de stare pot fi grupaţi în parametri intensivi şi parametri extensivi. Parametrii intensivi, ca presiunea , intensitatea câmpului electric sau a câmpului magnetic, nu depind de întinderea spaţială a sistemului, în timp ce parametrii extensivi sau de poziţie, ca volumul, energia, depind de întinderea sistemului. Dacă fiecare parametru intensiv, sau de forţă, are aceeaşi valoare pe toată întinderea sistemului, atunci se spune că sistemul este *omogen*.

1.1.3. Contact. Izolare

Cu toate că un sistem nu poate fi izolat complet de mediul înconjurător, pentru simplificarea unor probleme se poate presupune că sistemul este izolat. De exemplu, dacă într-un vas cilindric, închis la ambele capete, separăm printr-un perete fix două cantităţi de gaz la presiuni diferite, presiunea celor două mase de gaz va rămâne diferită, oricât timp am aştepta. Se spune că cele două sisteme sunt *izolate* unul de altul în ceea ce priveşte parametrul intensiv presiune. Dacă peretele despărţitor devine un piston mobil fără frecare, presiunea celor două sisteme se egalează şi spunem că s-a realizat un *contact* mecanic între ele.

Deci, starea de contact sau izolare a unui sistem cu alt sistem (sau cu mediul exterior) se apreciază după valoarea parametrilor intensivi. Când un parametru intensiv al sistemului îşi păstrează valoarea un timp oricât de îndelungat, sistemul este izolat în privinţa acestui parametru. Când parametrul respectiv capătă aceeaşi valoare în sistem ca şi în mediul înconjurător, sistemul este în contact (mecanic, termic, electric) cu mediul exterior.

Izolarea unui sistem de mediul exterior, din punct de vedere mecanic, se realizează cu ajutorul unui înveliş cu pereţi nedeformabili. Un înveliş care înconjoară sistemul şi îl separă de mediul exterior astfel încât starea sistemului nu poate fi modificată decât prin efectuarea de lucru mecanic, nu şi prin transfer de căldură, se numeşte înveliş *adiabatic*. Un înveliş care nu este adiabatic se numeşte înveliş *diaterm* (transparent pentru căldură). Izolarea perfectă a unui sistem fiind o idealizare, o ipoteză de lucru, în practică nu există învelişuri perfect adiabatice sau perfect diaterme, ci doar învelişuri care aproximează cu o anumită precizie pe cele definite mai sus.

1.1.4. Echilibru

Când proprietăţile unui sistem, caracterizate prin parametrii respectivi, nu variază în timp spunem că sistemul este în stare de *echilibru*. O astfel de stare nu poate exista decât dacă şi parametrii respectivi ai mediului exterior nu variază în timp, sau dacă sistemul este izolat.

Se poate întâmpla ca proprietăţile (parametrii) unui sistem să varieze în timp chiar dacă aceiaşi parametri ai mediului exterior sunt constanţi, sau sistemul se află într-un înveliş izolator. Experienţa arată că, în aceste condiţii, după un timp suficient de lung sistemul atinge o stare de echilibru termodinamic, parametrii intensivi având aceeaşi valoare, constantă, independentă de timp, în tot volumul sistemului. Această constatare se mai numeşte uneori şi *primul postulat al termodinamicii* (principiul echilibrului).

O măsură a vitezei cu care un sistem ajunge în starea de echilibru termodinamic este *timpul de relaxare*, definit ca intervalul de timp necesar pentru ca deviaţia de la valoarea de echilibru a unui parametru de stare să scadă de *e* ori (*e* = baza logaritmilor naturali). Altfel spus, în intervalul de timp numit timp de relaxare, deviaţia de la valoarea de echilibru a unui parametru de stare scade la $1/e$ din valoarea iniţială. Acest timp variază în limite foarte largi; de la 10^{-6} secunde, timpul necesar pentru egalizarea presiunii într-un gaz omogen, până la câteva ore, zile sau săptămâni în cazul unor procese de difuzie în substanţe neomogene.

Stările de echilibru sunt uşor de caracterizat deoarece parametrii intensivi au aceeaşi valoare în tot cuprinsul sistemului. De aceea, mult

timp, termodinamica a studiat numai aceste stări, ceea ce ne determină şi pe noi să ne limităm, pentru început, numai la termodinamica stărilor de echilibru.

1.1.5. Proces sau transformare

Schimbarea stării unui sistem se numeşte transformare sau *proces*. Dacă transformarea are loc în intervalul de timp de la t_1 la t_2 ($t_1<t_2$), starea la momentul t_1 se numeşte *stare iniţială*, iar starea la momentul t_2 se numeşte *stare finală* a sistemului. O stare intermediară la un moment dat oarecare t ($t_1<t<t_2$) poate fi de echilibru sau de neechilibru. Ca exemplu, să considerăm un gaz la presiunea P_1 închis într-un balon de volum V_1. Punând balonul în legătură cu un altul, vidat, gazul se va destinde şi va ocupa volumul total V_2 având presiunea P_2. Stările, iniţială şi finală, pot fi descrise prin cei doi parametri P_1, V_1 şi respectiv P_2, V_2, dar pentru a descrie o stare intermediară de neechilibru este necesar să cunoaştem viteza, presiunea şi densitatea fiecărui element de volum din jurul oricărui punct situat în interiorul celor două baloane.

1.1.6. Procese reversibile şi procese ireversibile

Prin proces *reversibil* se înţelege o asemenea schimbare în starea sistemului, care fiind efectuată în sens invers îl readuce în starea iniţială, astfel ca sistemul să treacă prin aceleaşi stări intermediare ca şi în procesul direct, dar în ordine inversă, prin aceasta starea corpurilor înconjurătoare rămânând neschimbată. Un asemenea proces este o idealizare, toate procesele reale, ce au loc în sisteme macroscopice, sunt ireversibile. Orice stabilire de echilibru este un proces ireversibil. Procesele reversibile nu sunt realizabile în natură, dar ele pot fi aproximate oricât de bine prin procese reale suficient de lente.

Să considerăm un gaz într-un cilindru cu piston, starea lui iniţială fiind caracterizată prin volumul V_i şi presiunea P_i. Dând o mică deplasare pistonului, gazul va suferi o transformare trecând dintr-o stare de echilibru într-o altă stare de echilibru, dar prin intermediul unor stări de neechilibru.

Repetând operaţia, în acelaşi sens, de un număr de ori, gazul ajunge la volumul final V_f şi presiunea finală P_f, trecând succesiv prin stări de echilibru şi stări de neechilibru. Făcând deplasările intermediare foarte mici şi numărul lor foarte mare, la limită, toate stările intermediare pot fi considerate stări de echilibru, iar transformarea se numeşte *cvasistatică* (aproape statică).

Pentru a realiza o transformare reversibilă, cât mai apropiată de sensul definiţiei date mai sus, trebuie să ne asigurăm că stările prin care trece sistemul în timpul transformării diferă foarte puţin de stările de

echilibru. Deci, o transformare reversibilă se poate realiza numai prin procese cvasistatice. Timpul de relaxare a sistemului ne permite să distingem procesele nestatice de cele cvasistatice. Dacă intervalul de timp în care se desfăşoară procesul este mai lung decât timpul de relaxare, procesul poate fi socotit cvasistatic. Transformările suferite de amestecul gazos din cilindrul unui motor cu explozie pot fi considerate, în primă aproximaţie, transformări cvasistatice, deşi decurg foarte repede, dar durează mult mai mult decât timpul de relaxare pentru egalarea presiunii.

Un proces, reversibil sau ireversibil, în urma căruia starea finală coincide cu starea iniţială a sistemului se numeşte *proces ciclic*, spre deosebire de procesele deschise, neciclice.

Pentru uşurinţa urmăririi transformărilor suferite de sisteme, se utilizează reprezentările grafice sau diagramele. Din exemplele discutate mai sus se poate vedea că numai stările de echilibru pot fi reprezentate grafic prin valorile parametrilor ce le caracterizează. Într-o stare de neechilibru presiunea gazului are diferite valori în diferite puncte ale sistemului, deci nu putem reprezenta starea lui printr-un punct în planul P-V. În schimb, în cazul comprimării lente a gazului prin deplasarea pistonului, fiecare stare de echilibru este determinată de valorile parametrilor P şi V. La limită, când numărul stărilor de echilibru intermediar este foarte mare, punctele lor reprezentative fiind foarte apropiate formează curba ce descrie transformarea cvasistatică din starea P_iV_i în starea P_fV_f.

1.2. Temperatura

Exemplele discutate în paragrafele anterioare au fost alese astfel încât să utilizăm, pe cât posibil, numai noţiunile introduse în cadrul mecanicii. Pentru a caracteriza efectele termice am văzut că trebuie să introducem noţiunea de temperatură. Ca noţiune primară, temperatura este legată de senzaţia de cald sau rece pe care ne-o dau corpurile pe care le atingem. Cu toate că simţurile noastre ne permit o ordonare a corpurilor după gradul lor de încălzire, această ordonare este absolut subiectivă după cum se poate verifica, şi de aceea este necesar să se dea o definiţie obiectivă temperaturii.

1.2.1. Echilibru termic. Principiul zero al termodinamicii

Să analizăm din nou un fenomen mecanic, revenind la experimentul cu cele două cantităţi de gaz introduse într-un cilindru închis la capete şi separate printr-un piston care se poate mişca fără frecare. Pistonul fiind confecţionat dintr-un material izolator, cele două sisteme (gazul din cele două compartimente) se consideră a avea învelişuri adiabatice, fiind doar în contact mecanic unul cu celălalt. Experienţa arată că, dacă presiunea în cele

două sisteme (cele două compartimente) este aceeaşi, sistemele sunt în echilibru mecanic.

Să vedem dacă experienţa decurge în acelaşi mod şi când peretele despărţitor (pistonul) dintre cele două sisteme nu este adiabatic, ci diaterm. Deci, pistonul nu este confecţionat dintr-un material bun izolator termic (ebonită, material plastic etc.) ci dintr-un bun conductor termic (argint, cupru etc). În cazul anterior nu avea importanţă dacă gazul dintr-un compartiment era mai cald decât în celălalt. Se realiza doar un echilibru mecanic. În cazul al doilea (perete diaterm) chiar dacă presiunea în cele două compartimente este egală de la început, pistonul se va deplasa dinspre compartimentul mai rece spre cel mai cald până ce se va realiza starea de echilibru mecanic şi termic a celor două sisteme la o presiune diferită de cea iniţială. Deci, realizarea echilibrului mecanic nu este suficientă pentru a se realiza echilibrul termodinamic a două sau mai multe sisteme. Egalitatea parametrului intensiv de natură mecanică, în cele două sisteme, nu este suficientă pentru a asigura echilibrul termic. Este necesar să aibă aceeaşi valoare şi un alt parametru intensiv, de natură termică, pe care îl vom numi *temperatură empirică*.

Tot ca rezultat al unui număr mare de experienţe s-a constatat că, dacă atât sistemul A cât şi sistemul B sunt în echilibru termic cu al treilea sistem C, atunci primele două sunt în echilibru termic între ele. Deci, echilibrul termic are proprietatea de *tranzitivitate*. Această constatare este numită uneori al doilea postulat al termodinamicii (iar după R.H. Fowler se numeşte *principiul zero al termodinamicii*). Deci există un parametru de stare intensiv, numit temperatură empirică, prin a cărui valoare, aceeaşi în tot volumul, se determină starea de echilibru termic a unui sistem izolat.

1.2.2. Relaţii între temperatură şi ceilalţi parametri de stare

Am văzut că starea de echilibru termodinamic a unui sistem este complet determinată de parametrii de poziţie (de ex. volumul gazului) şi de temperatura empirică. Starea sistemului este caracterizată prin valoarea parametrilor de stare, ceea ce presupune cunoaşterea metodei de măsură pentru fiecare parametru. Dacă parametrii de poziţie (volumul unui gaz, lungimea unui fir etc.) sunt relativ uşor de măsurat direct, temperatura nu poate fi măsurată în acelaşi mod.

Experimental s-a constatat că modificarea temperaturii unui corp, înregistrată chiar numai prin simţurile noastre, este însoţită de modificarea altor caracteristici ale corpului (volumul sau presiunea unui gaz, lungimea unui fir, rezistenţa electrică a unui conductor, culoarea unui corp adus la incandescenţă etc.). Aceasta constituie dovada existenţei unei relaţii între temperatură şi ceilalţi parametri de stare ai sistemului, ceea ce ne permite

să măsurăm temperatura prin măsurarea altor parametri de stare. Relaţia existentă între parametrii de stare se numeşte *ecuaţia de stare* (termică sau calorică) şi se stabileşte fie pe cale experimentală, fie în cadrul fizicii statistice (teorie cinetico-moleculară, pentru gazul ideal).

Pentru măsurarea temperaturii nu este necesară utilizarea ecuaţiei de stare ci numai o relaţie între temperatură şi un parametru de stare convenabil ales. Relaţia cea mai convenabilă este cea care exprimă o dependenţă liniară. Notând cu X valoarea parametrului de stare direct accesibil măsurătorii, temperatura va fi dată de relaţia $t = a \cdot X + b$, în care a şi b sunt două constante ce urmează să fie determinate. Alegerea valorilor coeficienţilor a şi b este o problemă de convenţie. Constanta a determină unitatea de măsură, iar constanta b fixează originea scării alese.

1.2.3. Legile gazului ideal - legi limită

Studiind gazele prin măsurarea presiunii, volumului şi temperaturii, s-a constatat că la presiuni mici toate gazele se comportă la fel. Pentru a desemna această stare a gazelor s-a introdus noţiunea de *gaz ideal* sau *gaz perfect*. Un gaz poate fi considerat perfect când între presiunea, volumul şi temperatura lui există o relaţie în care nu intră vreo constantă particulară, specifică acelui gaz. În teoria cinetico-moleculară se precizează condiţiile de structură, la scară atomică, pe care trebuie să le îndeplinească un gaz pentru a fi considerat perfect sau ideal.

Prin măsurarea presiunii, volumului şi temperaturii unei cantităţi date de gaz s-au stabilit legile cunoscute sub denumirea de *legile gazului ideal*.

Legea compresibilităţii izoterme, descoperită de R. Boyle (1627-1691) în anul 1664 şi studiată de E. Mariotte (1620-1684) în anul 1676, exprimă constanţa produsului dintre presiune şi volumul unei mase m de gaz la temperatură constantă,

(1.1.) $$PV = P_0V_0 = \text{const.} \quad (t \text{ şi } m = \text{const.})$$

Legea dilatării izobare, descoperită de Gay-Lussac (1778-1850) în anul 1802, exprimă dependenţa liniară a volumului unei mase m de gaz de temperatură, când presiunea rămâne constantă

(1.2) $$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (p \text{ şi } m = \text{const.})$$

S-a notat cu V_0 volumul gazului la temperatura $t = 0°C$.

Legea de variaţie a presiunii la volum constant (J.A. Charles, 1746-1823) exprimă dependenţa liniară a presiunii unei mase de gaz când volumul este păstrat constant

(1.3.) $$P = P_0(1 + \beta t) \quad (V \text{ şi } m = \text{const.})$$

Şi aici P_0 reprezintă presiunea la $t = 0°C$.

Pentru măsurarea temperaturii t care intervine în aceste relaţii se poate utiliza un termometru cu mercur sau cu alcool, etalonat în raport cu temperatura de topire a gheţii şi cea de fierbere a apei, la presiune normală. Atribuind temperaturii de topire a gheţii valoarea T_0 = 273,15 K obţinem o scară cu un singur punct fix (vezi § 1.3.2) şi cu ajutorul relaţiei $T = t + T_0$ legile gazului ideal se scriu sub forma

(1.2') $$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}$$

(1.3') $$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0}.$$

Experienţele efectuate cu diferite gaze, la diferite presiuni, au pus în evidenţă caracterul limită al acestor legi. Dacă ne referim la legea Boyle-Mariotte, în coordonate P-V, ecuaţia PV=const. se reprezintă printr-o hiperbolă echilateră şi sunt greu de observat eventualele abateri de la această lege. În coordonatele Amagat, *izotermele* PV=f(P) sunt drepte cu o mică pantă pozitivă sau negativă (Fig.1.1). Pe măsură ce presiunea gazului scade, toate dreptele converg spre o valoare unică, bine determinată, a produsului PV. Este evident că legea Boyle-Mariotte este un caz limită al legii compresibilităţii izoterme a gazelor reale.

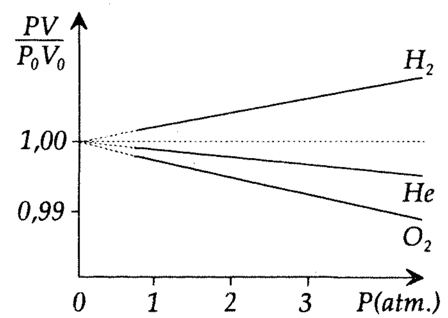


Fig. 1.1

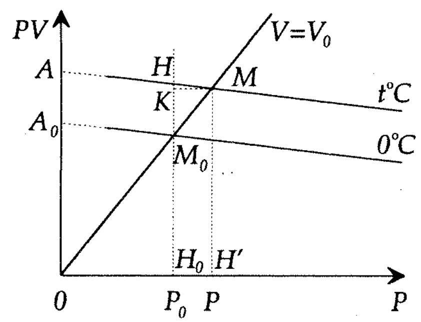


Fig. 1.2

La temperatură constantă, pentru o masă dată de gaz, produsul PV tinde la o valoare limită, constantă, când presiunea gazului tinde la zero

$$\lim_{P\to 0} (PV) = \text{const.} \quad (\text{t şi m = const.})$$

Caracterul de legi limită poate fi evidenţiat şi pentru celelalte două legi, a lui Gay-Lussac şi a lui Charles. Reprezentând grafic produsul PV funcţie de P, la diferite temperaturi, obţinem izotermele din figura 1.2. Starea iniţială a gazului la temperatura 0°C este reprezentată prin punctul de abscisă M_0 pe izoterma 0°C. O încălzire de la 0°C la t°C, la *presiunea*

constantă P_0 este reprezentată prin segmentul M_0H, limitat de cele două izoterme, 0°C şi t°C.

Raportul

$$\frac{V_t - V_0}{V_0}\frac{1}{t} = \alpha_0^t$$

defineşte coeficientul mediu de dilatare la presiune constantă, între 0°C şi t°C, şi poate fi exprimat astfel:

(1.4) $$\alpha_0^t = \frac{1}{t}\frac{P_0V_t - P_0V_0}{P_0V_0} = \frac{1}{t}\frac{HH_0 - M_0H_0}{M_0H_0} = \frac{1}{t}\frac{HM_0}{M_0H_0}.$$

O transformare a aceleiaşi mase de gaz prin încălzire la *volum constant* va fi reprezentată prin segmentul M_0M de-a lungul dreptei de volum constant, $V = V_0$. În punctul M, masa de gaz este caracterizată prin coordonatele PV_0, abscisa P şi temperatura t. Raportul

$$\frac{1}{t}\frac{P_t - P_0}{P_0} = \beta_0^t$$

defineşte coeficientul mediu de variaţie a presiunii la volum constant între 0°C şi t°C, putând fi exprimat şi astfel

(1.5) $$\beta_0^t = \frac{P_tV_0 - P_0V_0}{P_0V_0} = \frac{1}{t}\frac{KH_0 - M_0H_0}{M_0H_0} = \frac{1}{t}\frac{KM_0}{M_0H_0}.$$

În concluzie, coeficientul α_0^t este diferit de coeficientul β_0^t, pentru gaze reale (la presiuni diferite de zero). Diferenţa poate fi reprezentată prin diferenţa între segmentele HM_0 şi KM_0. Făcând presiunea P_0 să tindă la zero, punctul M_0 tinde spre A_0, iar punctele K,H şi M tind să se suprapună cu punctul A. Deci segmentele HM_0 şi KM_0 au aceeaşi limită comună, AA_0. Coeficienţii α_0^t şi β_0^t (rel. 1.4 şi 1.5) devin egali când presiunea tinde la zero, luând valoarea

(1.6) $$\alpha_0 = \beta_0 = \frac{1}{t}\frac{A_0A}{OA_0}.$$

Coeficientul de dilatare α măsurat la presiunea de o atmosferă pentru diferite gaze are valori diferite, dar foarte apropiate. De exemplu, pentru hidrogen are valoarea 0,0036600K^{-1}, iar pentru azot 0,0036700 K^{-1}.

Un mare număr de experienţe efectuate cu diferite gaze şi la diferite presiuni iniţiale P_0 au arătat că atunci când presiunea tinde spre zero, coeficienţii medii de variaţie a presiunii şi coeficienţii medii de dilatare tind spre o aceeaşi limită, independent de gaz şi temperatură. Valoarea lor admisă în prezent este

(1.7) $$\alpha_0 = \beta_0 = 0,0036609 = \frac{1}{273,15}K^{-1}.$$

Observăm că această valoare este cuprinsă între valorile măsurate pentru hidrogen şi azot.

1.2.4. Ecuaţia de stare a gazului ideal

În coordonatele P-V starea gazului ideal în punctul M_0 este caracterizată prin parametrii P_0, V_0 şi T_0. Schimbarea stării acestei mase de gaz, ca să ajungă în punctul reprezentativ M (Fig.1.3) se poate realiza în mai multe moduri, pe mai multe căi.De exemplu, o destindere izotermă până în M' şi apoi o încălzire izobară până în M, sau o încălzire izobară şi apoi o destindere izotermă, sau o destindere izotermă urmată de o încălzire izocoră. În scopul stabilirii ecuaţiei de stare, să urmărim primul caz, scriind legile după care se fac transformările. Pentru transformarea izotermă $M_0 \to M'$ scriem legea Boyle-Mariotte

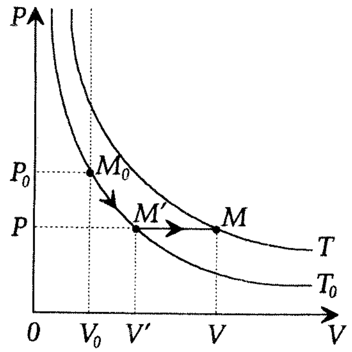


Fig. 1.3

$$P_0V_0 = P V',$$

iar pentru transformarea $M' \to M$ scriem legea Gay-Lussac sub forma

$$\frac{V'}{T_0} = \frac{V}{T} \quad \text{sau} \quad V = V'(1+\alpha t)$$

Eliminând pe V' între cele două relaţii obţinem *legea transformării generale*

(1.8) $$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} \quad \text{sau} \quad PV = P_0V_0(1+\alpha t).$$

Mărimile P_0, V_0, T_0 (sau α) fiind constante pentru o masă dată de gaz, înseamnă că am obţinut o relaţie între P,V şi T, ceea ce constituie *ecuaţia de stare a gazului ideal*, relaţia 1.8.

Valorile constantelor se determină luând în considerare condiţiile în care se află gazul în starea M_0. Temperatura este 0°C, deci T_0 = 273,15 K, presiunea este presiunea atmosferică normală, deci P_0 = 760 torr = $1{,}01325 \cdot 10^5$ N/m^2. Volumul V_0 al unei mase de gaz la temperatura T_0 şi presiunea P_0 este o mărime ce trebuie măsurată.

Amintim că legea Boyle-Mariotte, legea volumelor constante a lui Gay-Lussac şi legea proporţiilor multiple a lui Dalton i-au permis lui *Avogadro să facă ipoteza că volume egale de gaze, măsurate în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, conţin acelaşi număr de molecule*. Deci, în condiţii normale, volumul molar are aceeaşi valoare pentru orice gaz. Într-adevăr, numeroase experienţe, efectuate cu câte un mol din diferite gaze, au arătat că, la aceeaşi temperatură, izotermele trasate au aceeaşi ordonată în origine (Fig.1.1). Alt şir de experienţe efectuate cu un mol dintr-un gaz oarecare, dar la diferite temperaturi, au arătat că izotermele $\frac{PV}{\nu T} = f(P)$

intersectează axa $\frac{PV}{\nu T}$ într-un singur punct, unul şi acelaşi pentru toate gazele (fig.14). Cu alte cuvinte, cantitatea PV/T pentru un mol de gaz sau PV/νT pentru ν moli este aceeaşi pentru toate gazele când presiunea tinde spre zero.

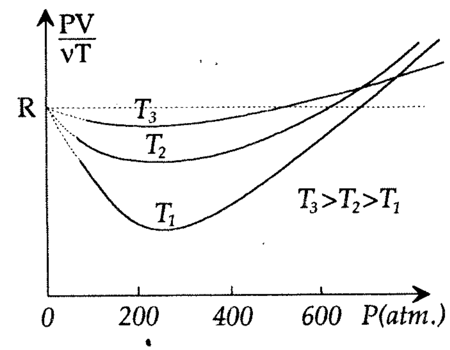


Fig. 1.4

Această cantitate se notează cu *R şi se numeşte constanta universală a gazelor*. Universală - în sensul că este aceeaşi pentru toate gazele

(1.9) $$R = \frac{PV}{\nu T} = \frac{PV_\mu}{T} \quad \text{sau} \quad PV = \nu RT$$

Pentru gazul ideal raportul PV/νT este egal cu R la orice presiune (Fig.1.3). Dacă determinăm pe cale experimentală valoarea lui R putem calcula valoarea volumului molar V_μ, pentru gazul ideal, la T_0 = 273,15 K şi $P_0 = 1{,}01325 \cdot 10^5$ N/m^2

(1.10) $$V_\mu = \frac{RT}{P_0} = \frac{8,314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 273,15\ K}{1,01325 \cdot 10^5\ N \cdot m^{-2}} =$$
$$= 22,41 \cdot 10^{-3} \cdot m^3 \cdot mol^{-1} = 22,41\ m^3 \cdot kmol^{-1}.$$

De exemplu, să presupunem că experienţele efectuate cu un mol de hidrogen au dat următoarele rezultate la temperatura de 0°C. La presiunea $P_1 = 0{,}969 \cdot 10^5$ N.m^{-2} volumul molar este $V_1 = 23,438 \cdot 10^{-3}$ m^3 iar la presiunea $P_2 = 1{,}326 \cdot 10^5$ N.m^{-2}, volumul molar corespunzător este $V_2 = 17{,}129 \cdot 10^{-3}$ m^3. Se verifică uşor că este o abatere de la comportarea gazului ideal deoarece $P_1V_1 < P_2V_2$, în concordanţă cu graficul pentru hidrogen din figura 1.4. Presupunând că variaţia produsului PV este liniară în acest interval de presiune, îl putem exprima prin relaţia (PV) = A + B·P. Panta dreptei se poate calcula din datele de mai sus:

$$B = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{P_2 - P_1},$$

iar ordonata în origine este $A = P_1V_1 - B \cdot P_1$. Înlocuind valorile experimentale aflăm: $B = 2{,}82 \cdot 10^6$ m^3 şi A = 2270,945 J/mol.

Dacă la o temperatură dată produsul PV ar avea o valoare constantă, independentă de presiune, atunci gazul ar fi ideal şi izoterma PV = f(P) ar fi reprezentată printr-o dreaptă orizontală (Fig.1.1). În aceste condiţii, volumul unui mol de gaz ideal în condiţii normale se obţine din raportul

(1.11) $$\frac{PV}{P_0} = V_\mu = \frac{A}{P_0} = 22,413 \cdot 10^{-3}\ m^3.$$

Volumul unui mol de hidrogen la aceeaşi presiune şi temperatură este ceva mai mare şi rezultă din relaţia $P_0V_0 = A + B{\cdot}P_0$ prin înlocuirea valorilor experimentale de mai sus: $V = 22,415{\cdot}10^{-3}$ m^3. Valorile apropiate ale volumelor molare arată că hidrogenul la presiunea atmosferei este foarte aproape de starea gazului ideal. Volumul molar al gazelor reale, în condiţii normale de presiune şi temperatură, diferă cu puţin, în plus sau în minus, faţă de valoarea volumului molar al gazului ideal în aceleaşi condiţii.

Dacă sistemul studiat este constituit dintr-un amestec de gaze perfecte care nu reacţionează chimic între ele, atunci *presiunea P a amestecului este egală cu suma presiunilor parţiale ale constituenţilor.* Această afirmaţie este cunoscută ca *legea lui Dalton*. Presiunea parţială P_1 a unui constituent format din ν_i moli, într-un amestec de gaze perfecte la presiunea P, volumul V şi temperatura T, este presiunea pe care ar avea-o acel constituent dacă cei ν_i moli ar ocupa singuri întreg volumul V al amestecului la temperatura T. Pentru fiecare constituent putem scrie ecuaţia de stare:

$$P_1V = \nu_1RT,\ P_2V = \nu_2RT,\ \dots\ P_kV = \nu_kRT.$$

Făcând suma acestor relaţii obţinem ecuaţia de stare a amestecului format din numărul total de moli şi având presiunea egală cu suma presiunilor parţiale.

Pe lângă *ecuaţia de stare termică* discutată mai sus, există şi *o ecuaţie de stare calorică* în care intervine energia internă a sistemului. În cazul gazului ideal, această ecuaţie ne spune că energia internă depinde numai de temperatură, fiind independentă de volum. Problema va fi discutată când vom vorbi mai pe larg despre energia internă.

1.3. Termometre. Scări termometrice

Măsurarea temperaturii se bazează pe relaţiile existente între temperatură şi alte proprietăţi ale corpurilor, accesibile direct măsurătorii. Cele mai răspândite termometre se bazează pe dilatarea corpurilor, pe variaţia rezistenţei electrice, variaţia tensiunii electromotoare a termocuplurilor sau pe modificările în radiaţia corpurilor incandescente. Pentru construirea unui termometru trebuie să alegem o *substanţă termometrică* şi o *mărime termometrică* ce depinde de temperatură printr-o relaţie cunoscută, de preferinţă liniară. Unitatea de măsură se stabileşte prin alegerea unor fenomene uşor reproductibile cărora li se atribuie o anumită temperatură. Calitatea unui termometru se apreciază prin caracteristicile lui: sensibilitatea, acurateţea şi reproductibilitatea. Alegerea unui anumit tip de termometru este dictată de condiţiile concrete în care urmează să fie utilizat.

1.3.1. Tipuri de termometre

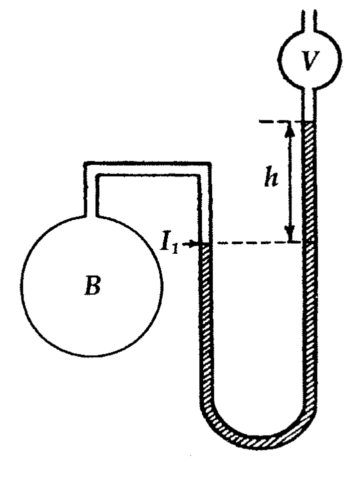


Fig. 1.5

Termometrul cu gaz, prezentat schematic în figura 1.5, poate avea diferite forme ale balonului B şi diferite sisteme de a păstra gazul la acelaşi volum, sau la aceeaşi presiune, pentru a măsura presiunea, sau volumul şi, pe baza legilor gazului ideal să cunoaştem temperatura. Păstrând volumul constant, prin ridicarea sau coborârea vasului V, presiunea gazului este dată de presiunea atmosferică la care se adaugă diferenţa de nivel h între coloanele de mercur (Fig.1.5). Limita superioară de utilizare este impusă de temperatura de topire a materialului (sticlă, cuarţ, platină) din care se construieşte balonul. Gazul utilizat este hidrogenul între -200°C şi +300°C, azotul la temperaturi înalte şi heliul la temperaturi joase, putându-se atinge 1,4 K dacă se lucrează la presiuni reduse (12 torr la 0°C). Măsurătorile comportă un număr însemnat de corecţii care se fac numai în laboratoarele specializate.

Termometrele cele mai răspândite sunt cele *cu lichid*, termometrele cu rezistenţă şi termolelementele. Termometrele cu lichid (pentan, alcool, mercur) se utilizează între -200°C şi 600°C, limitele fiind impuse de solidificarea lichidului, pe de o parte şi de topirea sticlei, pe de altă parte.

Termometrele cu rezistenţă, utilizând fire de platină, se folosesc într-un interval mai larg de temperaturi (10 K - 1300 K), iar dacă se foloseşte un fir de cupru domeniul de măsură este mai redus. Cel mai des utilizat este termometrul cu platină, cu care se asigură o bună reproductibilitate şi o sensibilitate ridicată, dar se folosesc şi alte metale pure, mai rar aliaje. Termometrele cu semiconductori (cu termistori) sunt mult mai sensibile decât cele cu fire metalice, dar domeniul de temperaturi în care pot fi utilizate este mai îngust şi cu sensibilităţi diferite. Pentru temperaturi joase, sub 20 K, se utilizează termometre cu plumb, carbon sau germaniu.

Termometrele termoelectrice au o largă răspândire, mai ales pentru măsurarea diferenţelor de temperatură. Două fire din metale diferite, sudate la capete formează un termocuplu. Tensiunea electromotoare care apare în circuit când între cele două suduri se menţine o diferenţă de temperatură este aproximativ proporţională cu diferenţa de temperatură. Pentru unele perechi de metale abaterea de la liniaritate poate fi foarte mare. Ca urmare, termocuplurile din anumite metale se utilizează în anumite

intervale de temperatură, restricţia fiind impusă şi de eventualele transformări ce pot apare în metale la temperaturi înalte:

cupru - constantan	între -200°C şi +350°C
fier - constantan	între 0°C şi +750°C
chromel - alumel	între -200°C şi +1100°C
chromel - constantan	între 20°C şi +1000°C
platină - platină + rhodiu 10%	până la 1400 - 1600°C.

La temperaturi înalte se mai utilizează şi termocupluri din platină cu iridiu, sau ambele fire din platină cu rhodiu dar în diferite proporţii. Termocuplul din wolfram şi wolfram aliat cu rheniu (26%) se poate utiliza, în atmosferă neutră, până la 2600°C.

Termometrele termoelectrice au marele avantaj că permit măsurarea cu precizie a unor mici diferenţe de temperatură, dar pentru măsurarea temperaturii unui corp este necesară utilizarea unui termostat în care să se afle sudura de referinţă. În domeniul temperaturilor mai mari de 1500°C, atât termocuplurile, cât şi termorezistoarele trebuie protejate de acţiunea mediului în care se află, pentru a nu le schimba proprietăţile şi în consecinţă legea de variaţie a mărimii termometrice cu temperatura.

Pirometrele optice sunt destinate măsurării temperaturilor înalte şi se bazează pe legile radiaţiei corpului negru (vezi § 2.2.3.). Etalonarea se face în raport cu temperatura de solidificare a aurului, punct fix stabilit cu ajutorul termometrului cu gaz. Un pirometru monocromatic simplu este cel bazat pe fenomenul de dispariţie a imaginii filamentului unui bec cu incandescenţă. Un sistem de lentile ne permite să privim în acelaşi timp imaginea corpului incandescent 0 (Fig.1.6), a cărui temperatură dorim să o măsurăm, suprapusă cu filamentul incandescent L, încălzit prin trecerea unui curent electric. Dacă iniţial filamentul este la o temperatură mai joasă, el apare negru pe un fond luminos. Mărind intensitatea curentului prin filament, la un moment dat imaginea filamentului dispare, nu mai poate fi distinsă. Curba de etalonare trasată pentru un anumit filtru F, ne dă temperatura corpului 0 funcţie de curentul prin filament. Un pirometru optic de calitate superioară permite măsurarea unor temperaturi de ordinul a 2000°C cu o eroare de numai 3-5°C.

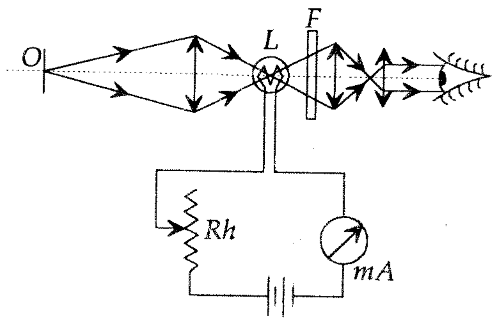


Fig. 1.6

Măsurarea temperaturilor foarte joase întâmpină serioase dificultăţi. Măsurarea tensiunii vaporilor de heliu constituie mijlocul cel mai la

îndemână, până la 0,3 K, iar la temperaturi mai joase se utilizează demagnetizarea adiabatică a unor săruri paramagnetice, aceasta fiind şi metoda de obţinere a temperaturilor foarte joase.

1.3.2. Scări termometrice. Puncte fixe

Toate termometrele descrise mai sus permit indicarea egalităţii temperaturii a două corpuri sau constanţa temperaturii unui corp. Măsurarea temperaturii presupune cunoaşterea relaţiei între temperatura t şi mărimea termometrică aleasă X. O relaţie liniară de forma $t = aX + b$ este cea mai avantajoasă pentru stabilirea unei scări de temperaturi. În scopul realizării practice a unei scări termometrice general valabilă s-au ales diferite substanţe termometrice (alcool, mercur, hidrogen, azot, heliu, etc.) dar valorile constantelor a şi b, din relaţia de mai sus, s-au determinat utilizând cea mai răspândită substanţă, apa. Diferenţa între temperatura de fierbere t_f şi temperatura de solidificare t_s a apei, în condiţii normale, a fost aleasă ca interval standard de temperatură. Gradul Celsius, unitatea de măsură, a fost ales ca fiind a suta parte din acest interval, construindu-se astfel scara centesimală sau scara Celsius, în memoria suedezului Celsius (1701-1744). În această scară, temperatura de solidificare a apei se consideră zero, t_s= 0°C, iar temperatura de fierbere t_f = 100°C. În scara Fahrenheit, t_s = 32°F şi t_f = 212°F, iar în scara Réaumur t_s = 0°R şi t_f = 80°R.

Alegând cele două puncte fixe în scara Celsius şi măsurând valorile corespunzătoare, X_0 şi X_{100}, ale mărimii termometrice alese (lungimea coloanei de mercur, presiunea gazului la volum constant, rezistenţa firului de platină etc.) obţinem trei ecuaţii: $t = a{\cdot}X+b$; $0 = a{\cdot}X_0+b$ şi $100 = a{\cdot}X_{100}+b$. Eliminând constantele a şi b putem determina temperatura prin relaţia

$$t = 100\,\frac{X - X_0}{X_{100} - X_0} \tag{1.12}$$

În acest mod s-a stabilit *scara empirică* de temperaturi care a stat la baza *scării practice internaţionale* adoptată în 1927 de Comitetul Internaţional de Măsuri şi Greutăţi.

Încă din anul 1854, W.T. Thomson (lord Kelvin, 1824-1907) a arătat că alegerea a două puncte fixe este o problemă convenţională, necesară pentru termometria practică şi acceptabilă pentru acel stadiu de dezvoltare a ştiinţei, dar pentru scopuri teoretice trebuie să se stabilească o scară cu un singur punct fix. În anul 1954, a 10-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi a hotărât introducerea *scării absolute* de temperaturi, alegând ca punct fix temperatura punctului triplu al apei. Prin scară absolută înţelegem o scară care este independentă de proprietăţile vreunei substanţe oarecare. Definirea şi realizarea ei în practică vor fi discutate în paginile următoare. Asupra noţiunii de scară termodinamică vom reveni cu ocazia expunerii principiului al doilea al termodinamicii.

Dacă în relaţia dintre temperatură şi mărimea termometrică alegem constanta b=0, ecuaţia devine T=a·X şi cu valorile corespunzătoare punctului triplu al apei $T_{tr}=a \cdot X_{tr}$, ceea ce ne permite să determinăm temperatura în raport cu un singur punct fix

$$T = \frac{X}{X_{tr}} T_{tr}. \tag{1.13}$$

Temperatura punctului triplu este temperatura la care gheaţa, apa şi vaporii ei coexistă în stare de echilibru. Această temperatură se poate măsura cu o eroare de $\pm 10^{-4}$ °C, în timp ce temperatura de topire a gheţii se măsoară cu o eroare de $\pm 2.10^{-4}$ °C, iar temperatura de fierbere a apei cu o eroare minimă de $\pm 2.10^{-3}$ °C. Starea triplă a apei este bine determinată şi se obţine la presiunea de 4,58 torr. Valoarea acestei temperaturi s-a ales T_{tr}=273,15 K (Kelvinul fiind unitatea de măsură) cu scopul de a nu afecta cu nimic scara practică internaţională utilizată în toate laboratoarele din lume. În această scară temperatura de topire a gheţii este de 273,15 K, iar temperatura de fierbere a apei este de 373,15 K. Deci gradul Celsius, ca interval de temperatură, este egal cu Kelvinul.

Pe baza legilor gazului ideal s-a stabilit scara normală de temperaturi, alegându-se ca substanţă termometrică hidrogenul, păstrându-se ca unitate de temperatură gradul Celsius şi convenindu-se ca termometrul cu gaz utilizat să funcţioneze la volum constant. Măsurând presiunea gazului P_{100} la temperatura de fierbere T_{100} a apei şi presiunea P_0 la temperatura de topire a gheţii T_0, din relaţiile

$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} = \frac{P_{100}}{T_{100}} \quad \text{şi} \quad T_{100} - T_0 = 100$$

rezultă relaţia după care se calculează temperatura T_0 a gazului la presiunea P

$$T_g = \frac{100 \cdot P}{P_{100} - P_0}. \tag{1.14}$$

Această relaţie este valabilă pentru orice valoare a presiunii P_0, dar *scara normală de temperaturi* se defineşte pentru P_0=1 atm.

Temperatura T_g definită prin relaţia (1.14) nu este o temperatură absolută deoarece depinde de substanţa termometrică, hidrogen sau heliu şi de presiunea iniţială P_0. Înlăturarea acestor neajunsuri se face prin trecere la limită. Făcând presiunea P_0 să tindă spre zero, gazul tinde spre starea lui ideală şi astfel vom defini o *scară absolută de temperaturi*, independentă de natura gazului. Trecerea la limită poate fi urmărită prin reprezentarea procesului în coordonate Amagat (Fig.1.7).

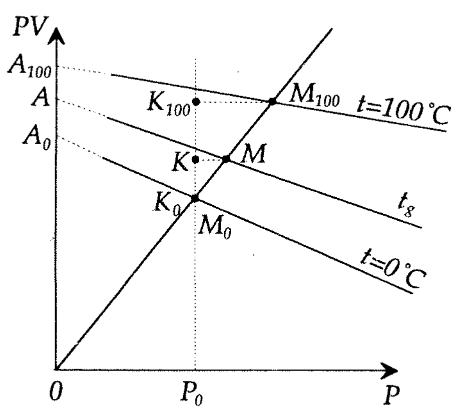


Fig. 1.7

Izotermele corespunzătoare temperaturilor de 0°C, 100°C şi t°C sunt drepte de pantă mică, dacă ne limităm la presiuni de 1-2 atmosfere. Transformarea izocoră este reprezentată prin dreapta V_0 = const. Dacă presiunea de umplere a termometrului cu gaz este P_0 la 0°C, starea gazului la diferite temperaturi va fi dată de punctele de pe dreapta OM. Pe baza relaţiilor

$$P = P_0(1 + \beta \cdot t_g) \quad \text{şi} \quad P_{100} = P_0(1 + \beta \cdot 100)$$

temperatura gazului măsurată cu acest termometru este dată de relaţia

$$t_g = \frac{P - P_0}{P_{100} - P_0} \cdot 100 = \frac{PV_0 - P_0V_0}{P_{100}V_0 - P_0V_0} \cdot 100. \tag{1.15}$$

Produsele PV_0, P_0V_0 şi $P_{100}V_0$ sunt ordonatele punctelor M, M_0 şi M_{100}, încât relaţia (1.15) se poate scrie

$$t_g = \frac{KK_0}{K_{100}K_0} \cdot 100 \tag{1.16}$$

fiind valabilă pentru orice valoare a presiunii P_0, dar depinzând de această valoare după natura gazului folosit. Când presiunea P_0 tinde la zero relaţia (1.16) devine

$$t = \frac{AA_0}{A_{100}A_0} \cdot 100 \tag{1.17}$$

La presiuni reduse, izotermele se reprezintă prin ecuaţii liniare de forma PV=A+B·P. Coeficienţii A şi B, care depind de temperatură, au fost determinaţi cu o eroare mai mică de 10^{-6}, încât extrapolarea la presiune zero permite determinarea ordonatei în origine cu o precizie suficient de bună. Astfel *scara absolută* a gazului ideal este experimental accesibilă cu o mare precizie.

Luând în considerare independenţa scării gazului ideal de o anumită substanţă şi comparând relaţia (1.17) cu relaţia (1.13) observăm că scara gazului ideal poate fi construită pe baza unui singur punct fix. Temperatura t în scara Celsius a gazului ideal este dată de relaţia (1.17), iar coeficientul de variaţie a presiunii la volum constant, în acord cu relaţia (1.6) este

$$\beta_0^t = \beta_0^{100} = \frac{A_0A_{100}}{OA_0} \cdot \frac{1}{100}$$

Rezultă

$$AA_0 = \frac{t \cdot (A_{100}A_0)}{100} = t \cdot \beta_0 \cdot OA_0 = OA - OA_0$$

Deci OA = $OA_0(1+\beta_0 t)$, ceea ce reprezintă legea de variaţie a presiunii la volum constant, dar prin reprezentarea grafică din figura 1.8 s-a subliniat

caracterul limită al acestei legi. Notând temperatura absolută cu $T = t + \frac{1}{\beta_0}$, iar temperatura absolută de topire a gheţii (t=0°C) cu $T_0 = \frac{1}{\beta_0}$ rezultă o relaţie de tipul

(1.18) $$T = \frac{OA}{OA_0} \cdot T_0$$

care ne permite să utilizăm un singur punct fix, care din motivele arătate mai sus s-a ales punctul triplu al apei. De fapt, în acord cu graficul din figura 1.7, această relaţie se poate scrie şi sub forma

$$T = \frac{PV}{(PV)_0} \cdot T_0$$ şi dacă volumul este păstrat constant rezultă

$$T = \frac{P}{P_0} T_0.$$

Alegând ca reper nu temperatura de topire a gheţii, ci temperatura punctului triplu al apei, temperatura este dată de relaţia

$$T = \frac{P}{P_{tr}} \cdot T_{tr}$$

Scara extrapolată a gazului ideal, în care temperatura este definită prin relaţia

$$T = 273,16\ K \cdot \lim_{P \to 0} \frac{P}{P_{tr}}$$

este identică cu scara absolută de temperaturi, în tot intervalul de temperaturi în care se poate utiliza un termometru cu gaz. Folosirea termometrelor cu gaz în practică este imposibilă în afara laboratoarelor specializate, unde se utilizează pentru determinarea cu mare precizie a punctelor fixe, a reperelor termometrice.

Deci, se impune stabilirea unor procedee de măsură a temperaturii cu o precizie suficient de bună şi utilizabile în practica de laborator sau industrială. Pentru aceasta, Conferinţele Generale de Măsuri şi Greutăţi, în special cea din 1948, au ales termometrele corespunzătoare, fixând pentru fiecare domeniul de temperatură şi condiţiile de utilizare. Domeniile sunt determinate (delimitate) prin două puncte fixe primare şi între ele se precizează formula la interpolare, astfel încât fiecare termometru să indice o temperatură cât mai apropiată de temperatura absolută definită prin scara gazului ideal. Prin această precizare a aparatelor şi metodelor de determinare (de măsurare) a temperaturii se defineşte *scara practică internaţională de temperaturi* (*Scara Internaţională Practică de Temperatură*, 1968). Punctele fixe sau reperele termometrice (ale căror valori sunt indicate în tabelul 1.1) sunt măsurate cu precizie din ce în ce mai bună şi corecţiile aduse se adoptă în cadrul Conferinţelor Generale de Măsuri şi Greutăţi.

TABELUL 1.1.

Puncte fixe termometrice

Starea sistemului	Temperatura	
	°C	K
Temperatura punctului triplu al apei (la 4,58 torr)	0,01	273,16
Temperatura punctului triplu al hidrogenului	-259,34	13,81
Temperatura de fierbere a hidrogenului	-252,87	20,28
Temperatura punctului triplu al oxigenului	-218,789	54,361
Temperatura de fierbere a oxigenului	-182,962	90,188
Temperatura de fierbere a apei	100	373,15
Temperatura de solidificare a staniului	231,9681	505,1181
Temperatura de solidificare a zincului	419,58	692,73
Temperatura de solidificare a argintului	961,93	1235,08
Temperatura de solidificare a aurului	1064,43	1337,58
Temperatura de fierbere a heliului	-268,935	4,215
Temperatura de fierbere a azotului	-195,802	77,348
Temperatura de solidificare a mercurului	-38,862	234,288
Temperatura de îngheţare a apei	0	273,15
Temperatura de solidificare a stibiului	630,74	903,89
Temperatura de solidificare a platinei	1772	2045
Temperatura de solidificare a iridiului	2447	2720
Temperatura de solidificare a wolframului	3387	3660

Obs. Toate temperaturile, cu excepţia punctelor triple, sunt măsurate la presiunea atmosferică normală (101325N/m²).

În intervalul de la -259,34°C la 630,74°C temperatura se măsoară cu ajutorul termometrului cu fir de platină, firul utilizat având caracteristici standard bine precizate. Intervalul de temperaturi fiind destul de larg, a fost împărţit în cinci subintervale mai înguste, pentru fiecare precizându-se legea de variaţie a rezistenţei cu temperatura.

În intervalul de la 630,74°C la 1064,43°C, scara internaţională practică de temperatură se stabileşte cu ajutorul termometrului termoelectric utilizând un termocuplu din platină şi platină cu 10% rhodiu. Când o sudură este menţinută la 0°C şi cealaltă la t°C, tensiunea electromotoare ce apare pe circuit este dată de relaţia $E = a + b \cdot t + c \cdot t^2$, constantele a, b şi c

fiind determinate cu ajutorul temperaturilor de solidificare a stibiului, argintului şi aurului.

În domeniul temperaturilor înalte scara internaţională practică se extinde cu ajutorul pirometrelor optice, bazate pe legile radiaţiei corpului negru (vezi § 2.2.3).

CAPITOLUL 2

CĂLDURA. CALORIMETRIE

2.1. *Coeficienţi calorici*

Din experienţa noastră zilnică şi din experienţe mai pretenţioase efectuate în laborator, constatăm că două corpuri, cu temperaturi iniţiale diferite, puse în contact şi izolate de mediul înconjurător ajung, după un timp suficient de lung, la aceeaşi temperatură, în stare de echilibru (primul postulat al termodinamicii). Corpul a cărui temperatură a scăzut spunem că a cedat căldură celuilalt corp, a cărui temperatură a crescut. Astfel s-a introdus noţiunea de căldură, considerând că scăderea sau creşterea temperaturii unui corp este însoţită de un schimb de căldură. Deci s-a admis existenţa unui "fluid", existenţa a ceva numit căldură, care se transmite de la un corp la altul, dar nu se putea spune nimic despre natura căldurii. Acest "fluid" era considerat "nedistructibil", dar încălzirea corpurilor prin frecare a arătat că putea fi "creat". Astfel s-a ajuns la formularea primului principiu al termodinamicii.

Expresia "cantitate de căldură" are sens numai în cazul când vorbim despre un transfer de căldură. Nu se poate spune că un anumit sistem conţine o anumită cantitate de căldură. După ce un corp a fost încălzit nu se poate şti cum a fost încălzit: prin schimb de căldură sau prin schimb de lucru mecanic.

2.1.1. Căldura specifică

Transmiţând căldură unui corp de masă M, la temperatura t_0, observăm creşterea temperaturii corpului până la valoarea t. Dacă în interiorul corpului nu au loc şi alte procese care să absoarbă sau să elibereze căldură, putem aprecia intuitiv că între căldura cedată corpului şi diferenţa de temperatură $(t-t_0)$ există o relaţie de proporţionalitate. Este de aşteptat ca, pentru aceeaşi cantitate de căldură transmisă, variaţia de temperatură să depindă de masa M şi de natura corpului încălzit. Precizând natura corpului încălzit, de exemplu dacă luăm o cantitate de apă cu masa M, cantitatea de căldură transmisă apei este proporţională cu variaţia de temperatură $t-t_0$, dar şi cu masa M,

(2.1) $$Q \sim M(t - t_0).$$

Se poate observa că două cantităţi de căldură Q_1 şi Q_2 sunt egale dacă încălzesc mase egale de substanţă de la t_0 la t. Dacă două cantităţi de căldură Q_1 şi Q_2 încălzesc masele M_1 şi respectiv M_2 de la t_0 la t, atunci cantitatea de căldură care încălzeşte masa totală $M_1 + M_2$ de la t_0 la t este $Q_1 + Q_2$. Deci cantitatea de căldură este o mărime aditivă.

Pentru a pune în evidenţă influenţa naturii substanţei pe care o încălzim asupra cantităţii de căldură necesară pentru a-i ridica temperatura de la t_1 la t_2 se introduce o caracteristică de material, ca o constantă de proporţionalitate, în relaţia (2.1), devenind astfel o egalitate

(2.2) $$Q = M \cdot c\,(t_2 - t_1)$$

Această caracteristică se numeşte *căldură specifică* şi se defineşte *prin căldura necesară pentru a încălzi un kilogram din substanţa respectivă cu un grad*. Observându-se că valoarea căldurii specifice depinde de temperatură, pentru intervale mai largi de temperatură se introduce căldura specifică medie

(2.3) $$\bar{c} = \frac{1}{M}\frac{Q}{(t_2 - t_1)},$$

iar căldura specifică la o temperatură dată se obţine îngustând intervalul de temperatură

(2.4) $$c = \frac{1}{M} \cdot \frac{dQ}{dt}.$$

Prin dQ se înţelege o cantitate de căldură care, transmisă masei M, determină o variaţie elementară de temperatură dt. Produsul M·c din relaţia (2.2) se numeşte *capacitate calorică* a corpului sau echivalentul în apă al corpului respectiv, dacă se consideră căldura specifică a apei egală cu unitatea (vezi § 2.1.2.).

Uneori este avantajos să ne referim nu la masa substanţei, ci la numărul de particule sau la numărul de moli conţinut în corpul ce urmează să fie încălzit. În acest caz se defineşte *căldura molară* C egală cu cantitatea de căldură necesară pentru a ridica cu un grad temperatura unui mol[1] de substanţă

(2.5) $$C = \frac{1}{\nu}\frac{dQ}{dt} = c \cdot \frac{M}{\nu} = c\mu .$$

[1] Mol-ul, unitatea de cantitate de substanţă se defineşte astfel:

1. - Mol-ul este cantitatea de substanţă a unui sistem care conţine atâtea entităţi elementare câţi atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12.

2. - De câte ori se întrebuinţează molul, entităţile elementare trebuie specificate, ele putând fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specificate de particule.

Căldura transmisă unui corp serveşte la ridicarea temperaturii corpului dar, prin dilatarea termică, şi la efectuarea unui lucru mecanic. De aceea se face distincţia între căldura specifică la volum constant c_v şi căldura specifică la presiune constantă c_p.

Când unui sistem i se transmite căldura dQ, fără a i se impune vreo condiţie (izocor, izobar etc.) atunci sistemul îşi modifică toţi parametrii de stare; presiunea cu dP, volumul cu dV şi temperatura cu dT. O astfel de tranziţie, între punctele M şi N, ar putea fi reprezentată ca în figura 2.1. Cantitatea elementară de căldură transmisă sistemului se poate exprima ca funcţie de variaţia a numai doi parametri de stare, variaţia celui de al treilea fiind determinată de ecuaţia de stare a sistemului. Ca urmare, aceeaşi cantitate de căldură poate fi exprimată în trei moduri diferite

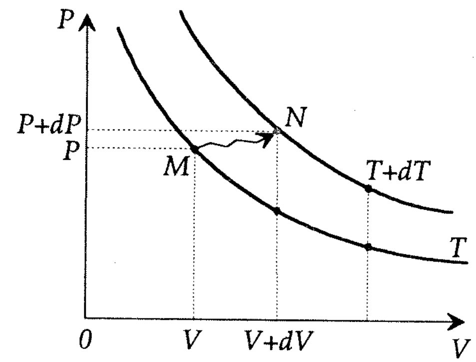


Fig. 2.1

(2.6)
$$dQ = \nu \cdot C_V dT + \nu \cdot \lambda_V dV$$
$$dQ = \nu \cdot C_P dT + \nu \cdot \lambda_P dP$$
$$dQ = \nu \cdot k \cdot dP + \nu \cdot l \cdot dV$$

În aceste relaţii am introdus pe lângă căldurile molare C_V şi C_P, încă patru coeficienţi calorici: λ_V, λ_P, k şi l care pot fi priviţi şi ca nişte călduri latente molare. Semnificaţia fiecăruia rezultă chiar din relaţiile (2.6). La temperatură constantă $\nu\lambda_V = \left(\frac{dQ}{dV}\right)_T$ şi $\nu\lambda_P = \left(\frac{dQ}{dP}\right)_T$, iar din a treia relaţie se deduce în acelaşi mod $\nu k = \left(\frac{dQ}{dP}\right)_V$ şi $\nu l = \left(\frac{dQ}{dV}\right)_P$. Cu ajutorul unor relaţii termodinamice (§ 5.2.5) se pot calcula aceşti coeficienţi dacă se cunoaşte ecuaţia de stare a sistemului.

Căldura absorbită sau degajată în cursul unei transformări la presiune şi temperatură constantă, raportată la unitatea de masă, se numeşte *căldură latentă* (specifică), $Q = M \cdot \lambda$. Căldura latentă, specifică sau molară, este o caracteristică a fiecărei substanţe şi transformări.

2.1.2. Unităţi de măsură

Pe baza relaţiei (2.2) putem stabili unitatea de măsură pentru cantitatea de căldură dacă precizăm valoarea masei M=1kg şi natura ei, deci

valoarea lui c, iar variaţia de temperatură se alege egală cu unitatea, 1°C. Înainte de a se fi enunţat primul principiu al termodinamicii, prin care s-a stabilit echivalenţa dintre căldură şi lucru mecanic, s-a convenit că valoarea căldurii specifice a apei să fie considerată o unitate şi astfel s-a definit *caloria*. Deci, caloria (kilocaloria) este cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram (kilogram) de apă de la 14,5°C la 15,5°C, sub presiunea normală. Precizarea intervalului de temperatură este necesară deoarece căldura specifică, inclusiv a apei, variază cu temperatura (aşa ca în fig.2.2). Dacă ne mulţumim cu o precizie de 1%, în definiţia caloriei putem alege intervalul de temperatură între 1°C şi 100°C, dar pentru o precizie de 0,1% trebuie să ne limităm la un interval mai îngust.

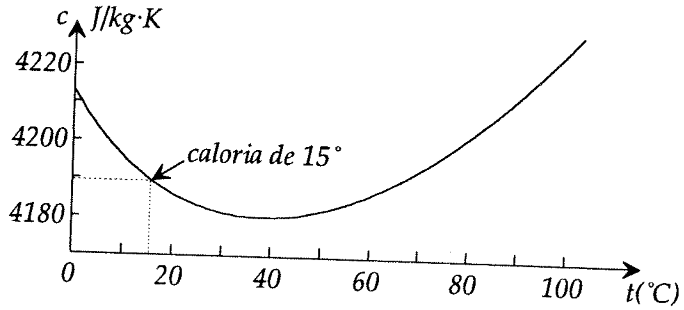


Fig.2.2

Trecerea de la *calorie*, unitate tolerată, la *joule*, unitatea de măsură pentru energie, se face prin intermediul echivalentului mecanic al caloriei, adică valoarea unei calorii exprimată în jouli. Determinarea acestui raport a constituit obiectul unui întreg şir de experienţe efectuate de J.P. Joule (1843) care au confirmat ideile lui J. Robert Mayer (1842) privind echivalenţa căldurii cu lucrul mecanic. Printre alţi fizicieni care s-au preocupat de stabilirea unei valori cât mai exacte a raportului dintre *calorie* şi *joule* se numără şi C. Miculescu[1] (1891) cu o metodă de zero. Valoarea găsită de Miculescu, o medie a 31 de măsurători, este foarte apropiată de valoarea actuală admisă: 4186,8 J/kcal, cu o eroare relativă de $5 \cdot 10^{-5}$.

2.2 Schimbul de căldură

Între un sistem termodinamic (ce nu se află într-un înveliş adiabatic) şi mediul exterior poate avea loc un schimb de căldură, transferul făcându-se de la sistemul cu temperatură mai ridicată spre cel cu temperatura mai coborâtă, prin trei procese: conducţie, convecţie şi radiaţie.

[1] C.Miculescu (1863-1937) a fost profesor la Universitatea din Bucureşti

2.2.1. Schimbul prin conducţie

Din practica zilnică ne este cunoscut faptul că putem ţine în mână o bucată de lemn scurtă care arde la un capăt, dar o bucată de fier înroşită la un capăt o putem ţine în mână, de celălalt capăt, numai dacă este suficient de lungă. Dacă vergeaua metalică e scurtă şi o introducem cu un capăt în flacără, constatăm că şi celălalt capăt se încălzeşte, o simţim din ce în ce mai fierbinte deşi este înafara flăcării. Procesul prin care căldura ajunge la capătul pe care îl ţinem în mână se numeşte *conducţie* termică. Atomii din capătul vergelei metalice care se află în flacără au o energie de agitaţie termică mai mare şi aceasta se transmite din aproape în aproape atomilor vecini, până la capătul celălalt al vergelei.

Să considerăm o bară de lungime l ale cărei capete sunt menţinute la temperaturi diferite, $T_2 > T_1$ (Fig.2.3).

Suprafaţa laterală a barei fiind acoperită cu un strat din material izolator, transmiterea căldurii are loc de-a lungul barei. Temperaturile T_1 şi T_2 fiind constante şi temperaturile intermediare pe toată lungimea barei vor avea valori diferite, dar constante în timp. În aceste condiţii spunem că transferul de căldură are loc în regim staţionar. Experimental se constată că între cantitatea de căldură transmisă în unitatea de timp $\dot{Q}$, aria secţiunii transversale a barei S, lungimea barei l şi diferenţa de temperatură $T_2 - T_1$ există relaţia sau legea lui Fourier

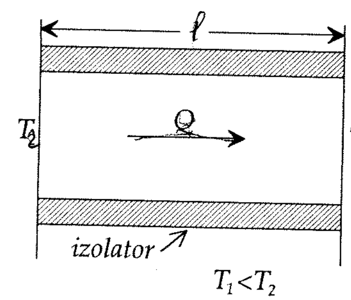


Fig. 2.3

(2.7) $$\dot{Q} = -K\frac{S\,(T_2 - T_1)}{l}$$

în care constanta K este specifică fiecărei substanţe şi se numeşte *conductivitate termică* a substanţei. Dacă materialul prin care are loc propagarea căldurii nu este o bară cu secţiune constantă ci o placă, sau cu o altă formă oarecare, atunci relaţia (2.7) se poate scrie

(2.8) $$\dot{Q} = \frac{dQ}{dT} = -SK\frac{dT}{dx},$$

unde dT este diferenţa de temperatură între două plane, perpendiculare pe axa x, la distanţa dx unul de altul. Semnul minus exprimă faptul că transferul de căldură se face de la temperatura mai înaltă spre cealaltă, mai coborâtă (joasă), în sensul pozitiv al lui x dacă temperatura descreşte în acest sens şi invers. În sistemul internaţional, unitatea de măsură pentru căldură este unitatea de energie, iar unitatea pentru constanta K rezultă din relaţia

(2.9) $$K = -\frac{1}{S}\frac{dQ}{dt}\frac{dx}{dT}.$$

Deci unitatea pentru K este

$$\frac{1J \cdot 1m}{1m^2 \cdot 1s \cdot 1K} = \frac{1J}{s \cdot m \cdot K}$$

Conductivitatea termică diferă foarte mult de la un material la altul (Tabelul 2.1) şi creşte foarte puţin cu creşterea temperaturii. În general vorbind, metalele sunt cele mai bune conducătoare de căldură, iar gazele au conductivitatea termică cea mai scăzută.

TABELUL 2.1

Materialul	K(J/m·s·K)	Materialul	K(J/m·s·K)
Argint	406	Sticlă	0,8
Cupru	383	Cărămidă roşie	0,6
Aluminiu	205	Cărămidă izolatoare	0,15
Oţel	50	Lemn	0,12-0,04
Gheaţă	1,6	Plută	0,04
Beton	0,8	Aer	0,024

2.2.2 Convecţia

Conductivitatea termică a lichidelor, şi mai ales a gazelor, având valori mici, rezultă că transmiterea căldurii prin aceste medii se face foarte greu. Într-adevăr, aerul închis între două geamuri constituie un bun izolator termic. Deşi ne aşteptăm ca încălzirea lichidelor şi gazelor să se facă foarte greu, în realitate procesul de încălzire a fluidelor decurge ceva mai repede deoarece pe lângă fenomenul de conducţie mai apare şi fenomenul de convecţie. Aerul dintr-o cameră venind în contact cu radiatorul (sau soba) se încălzeşte şi devenind mai puţin dens se ridică, făcând loc aerului rece, care se va încălzi la rândul lui în contact cu radiatorul. Acelaşi fenomen are loc şi în orice lichid pus într-un vas şi încălzit în partea de jos. Prin formarea curenţilor de convecţie se transportă în acelaşi timp substanţă şi căldură. Favorizarea sau împiedicarea formării curenţilor de convecţie este determinată de condiţiile în care are loc încălzirea fluidului. Dacă fluidul încălzit este pus în mişcare cu o pompă, procesul este numit convecţie forţată; dacă circulaţia fluidului se face datorită diferenţei de densitate, atunci convecţia este naturală sau liberă. Pe baza fenomenului de convecţie se explică tirajul coşurilor, circulaţia apei în instalaţiile de încălzire fără pompe etc.

Pentru schimbul de căldură prin convecţie nu există o ecuaţie atât de simplă şi generală ca în cazul conducţiei. Teoria matematică se face

pentru cazuri concrete, pentru diferite forme geometrice şi anumite poziţii ale corpurilor calde cu care vine în contact fluidul.

Căldura transmisă prin convecţie în unitate de timp este dată de relaţia

(2.10) $$\dot{Q} = h \cdot s \cdot \Delta T$$

în care S este aria suprafeţei prin care se face transferul şi ΔT este diferenţa de temperatură între suprafaţa încălzită şi corpul principal al fluidului. Coeficientul de convecţie h este o mărime ce depinde de: forma şi poziţia suprafeţei, natura şi caracteristicile fluidului, mişcarea fluidului (laminară sau turbulentă) etc. Pentru cazul cel mai des întâlnit al convecţiei naturale de la un perete sau conductă, care se află la o temperatură constantă şi care sunt înconjurate de aer la presiunea atmosferică şi având temperatura inferioară temperaturii peretelui cu ΔT, valorile coeficienţilor de convecţie sunt date în tabelul 2.2.

TABELUL 2.2

Geometria sistemului	h ($J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)
Placă orizontală cu faţa în sus	$2,49 \cdot (\Delta T)^{1/4}$
Placă orizontală cu faţa în jos	$1,31 \cdot (\Delta T)^{1/4}$
Placă verticală	$1,77 \cdot (\Delta T)^{1/4}$
Conductă orizontală sau verticală (de diametru d)	$4,185 \cdot \left(\frac{\Delta T}{d}\right)^{1/4}$

2.2.3. Schimbul de căldură prin radiaţie

Pământul primeşte de la Soare, în timp de un an, energia enormă de 10^{25}J, ceea ce reprezintă mai mult decât energia care s-ar obţine prin arderea tuturor rezervelor de cărbune ale globului terestru. Această energie provine de la Soare sub formă de unde electromagnetice care străbat spaţiul vid interplanetar, deci se transmite prin radiaţie. Pe o suprafaţă orizontală Pământul primeşte de la Soare un flux energetic mediu de 350 W/m^2. La partea superioară a atmosferei fluxul energetic ajunge la 1350 W/m^2, dar, până la nivelul mării, scade, din cauza absorbţiei în atmosferă, la numai 1060 W/m^2, şi aceasta se întâmplă când Soarele este la zenit şi cerul senin. Dacă Soarele este la 20° deasupra orizontului şi cerul este acoperit, fluxul energetic scade la 100 W/m^2.

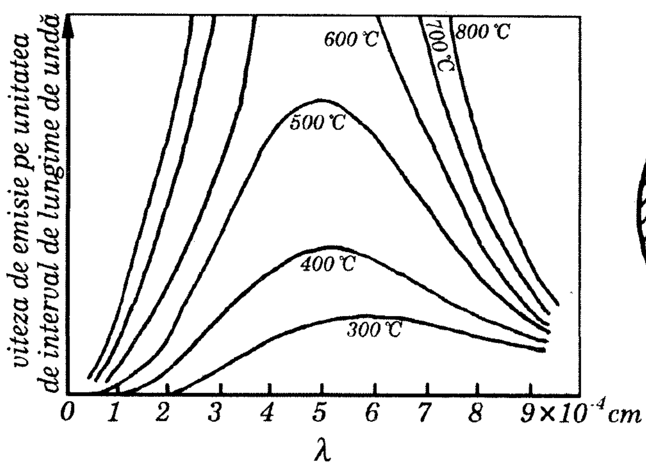
Energia solară produce vânturile, evaporă apa mărilor şi prin ploi alimentează râurile, determină fenomenul de fotosinteză prin care se produce substanţa organică, dar poate fi utilizată şi în alte scopuri, după ce este transformată în energie electrică cu ajutorul bateriilor solare.

De fapt, de la orice corp încălzit, energia se transmite corpurilor din jur şi prin radiaţie. *Energia radiantă emisă de pe o unitate de suprafaţă a unui corp în timp de o secundă* depinde de temperatura corpului, dar şi de natura suprafeţei. Cu creşterea temperaturii corpului puterea radiantă creşte foarte repede, iar maximul energiei radiante se deplasează spre lungimi de undă mai mici (Fig. 2.4.a). De exemplu, puterea radiată de un centimetru pătrat din suprafaţa unui bloc de cupru este 0,03 W la 100°C, 0,54 W la 500°C şi 4 W la 1000°C. Evident că şi distribuţia pe lungimi de undă se schimbă cu creşterea temperaturii. Puterea radiantă totală la o anumită temperatură este reprezentată prin aria cuprinsă între curba de distribuţie la acea temperatură şi axa orizontală (Fig.2.4.a). Se observă că la temperaturi joase aproape toată energia este emisă prin unde infraroşii, cu lungimea de undă mai mare decât a radiaţiei roşii.

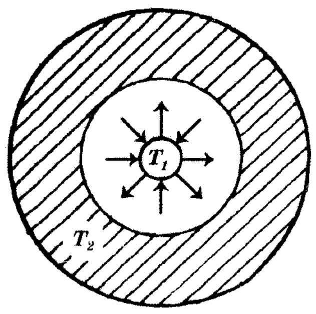
Relaţia între energia emisă prin radiaţie şi temperatura corpului care o emite a fost stabilită empiric, pe baza datelor experimentale, de Josef Stefan (1835-1893) în anul 1879 şi dedusă teoretic de Boltzmann (1844-1906), în anul 1884, ambii formulând legea

(2.11) $$\varphi = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4,$$

cunoscută că *legea Stefan-Boltzmann*. Am notat cu φ - *densitatea de energie radiantă* (puterea radiantă pe unitatea de arie), T - temperatura absolută a corpului care radiază, σ - *constanta Stefan-Boltzmann*, având valoarea $5{,}6696 \cdot 10^{-8}\ \frac{W}{m^2K^4}$, iar ε - este un coeficient având valoarea între 0 şi 1, depinzând de natura suprafeţei şi se numeşte *emisivitatea suprafeţei*. În general emisivitatea este mai mică pentru suprafeţele lucioase, lustruite şi mai mare pentru suprafeţele cu asperităţi, rugoase.



a)



b)

Fig. 2.4

Apare firească întrebarea: dacă un corp radiază continuu, cât de jos poate coborî temperatura lui ? Pentru a răspunde la această întrebare să ne imaginăm un corp, având emisivitatea ε şi temperatura T_1, înconjurat complet de o incintă cu pereţii la temperatura $T_2<T_1$. Între corp şi pereţii care îl înconjoară se va stabili un schimb de energie radiantă, în ambele sensuri, dar ca rezultat corpul mai cald se va răci, iar cel mai rece se va încălzi. În acest caz puterea radiantă netă pe unitatea de arie, pierdută prin radiaţie este

(2.12) $$\varphi_1 - \varphi_2 = \varepsilon\sigma \cdot T_1^4 - \varepsilon\sigma \cdot T_2^4$$

Observăm că am notat cu φ_1 puterea emisă şi cu φ_2 puterea absorbită pe unitate de arie, ceea ce înseamnă că şi puterea de absorbţie a energiei radiante se exprimă prin aceeaşi lege Stefan-Boltzmann, cuprinzând un coeficient de absorbţie egal cu emisivitatea suprafeţei. Acest lucru rezultă mai clar dacă ne imaginăm următoarea experienţă. În interiorul aceleiaşi incinte, cu pereţii la temperatura T_2, sunt suspendate mai multe corpuri cu diferite emisivităţi. Se constată că, indiferent la ce temperatură au fost introduse, în final ele capătă aceeaşi temperatură T_2. Din acest moment temperatura corpurilor din incintă nu se mai schimbă, ceea ce înseamnă că fiecare corp emite tot atâta energie câtă absoarbe. De aceea, un bun absorbant este şi un bun emiţător. Dar energia ce cade pe suprafaţa unui corp trebuie să fie sau absorbită, sau reflectată. De aceea un corp slab absorbant trebuie să fie un bun reflector şi, implicit, un slab emiţător. În tabelul 2.3 sunt date câteva valori ale coeficientului de absorbţie.

TABELUL 2.3

Coeficientul de absorbţie (emisivitatea) pentru diferite materiale

Funingine	0,95	Apă	0,67
Cretă	0,85	Gheaţă	0,64
Oţel	0,8	Cupru	0,5
Tencuială	0,8	Cupru şlefuit	0,13
Nisip	0,75	Fier şlefuit	0,3

Observăm că funinginea (negrul de fum) are cea mai mare emisivitate, deci este cel mai bun absorbant. Absorbantul ideal ar fi acela care nu reflectă nimic din energia radiantă ce cade pe el, deci apare ca un *corp (absolut) negru* (dacă temperatura lui nu e atât de înaltă încât să fie luminos). O astfel de suprafaţă nu există în natură. Şi negrul de fum reflectă aproximativ 1%. Condiţia de corp negru se poate realiza practicând o mică deschidere în pereţii unei incinte închise. Energia radiantă care intră prin această deschidere este absorbită parţial de pereţi, iar partea reflectată

suferă atât de multe reflexii succesive încât o fracţiune foarte mică ar mai putea scăpa în exterior prin acea deschidere. Deci acea deschidere ar fi un absorbant ideal şi, în consecinţă, un emiţător ideal.

Emisivitatea ε a unei suprafeţe negre ideale este egală cu unitatea, pentru toate suprafeţele reale fiind subunitară.

Pirometrele optice se bazează pe legea Stefan-Boltzmann, deci pentru etalonarea lor, între punctele fixe din scara absolută, trebuie să se utilizeze radiaţia unui corp negru. Când utilizăm pirometrul optic pentru măsurători, citirile vor fi corecte dacă filamentul va fi proiectat pe fondul unui corp negru. Temperatura unui lingou de fier încălzit la roşu şi scos din cuptor nu va fi indicată corect, dar, dacă este în cuptor, atunci poate fi considerat corp negru deoarece pirometrul va înregistra atât radiaţia emisă de lingou, cât şi cea reflectată de el.

2.3. *Calorimetrie*

Scopul calorimetriei este de a măsura căldura schimbată de corpuri în diferite fenomene. Astfel de măsurători s-au făcut încă în secolul al XVIII-lea (Black, 1762; Lavoisier şi Laplace 1780). Termodinamica s-a constituit ca ştiinţă utilizând în primul rând rezultatele experimentale obţinute de Henri-Victor Regnault (1847). Importanţa măsurătorilor calorimetrice n-a scăzut nici mai târziu, rezultatele experimentale necesitând explicaţii care au condus spre fizica cuantică. Şi în prezent, când cunoştinţele despre structura atomică a substanţelor sunt bine consolidate, măsurătorile calorimetrice se dovedesc foarte utile pentru aprofundarea în continuare a procesului de cunoaştere. Măsurători ale căldurilor specifice permit determinarea energiei de interacţiune moleculară în sisteme complexe, mai puţin accesibile altor metode. Calorimetria furnizează datele termice necesare pentru calculul funcţiilor termodinamice şi determinarea condiţiilor de echilibru în cazul unor procese fizice sau chimice. În activitatea practică, atât proiectarea cât şi optimizarea unor instalaţii din industria chimică sau energetică se bazează în mare parte pe măsurători calorimetrice.

2.3.1. Principiile calorimetriei

Toate măsurătorile calorimetrice se bazează pe următoarele două principii fundamentale.

a) Cantitatea de căldură primită de un corp este egală cu cantitatea de căldură cedată de celelalte corpuri aflate în interiorul aceluiaşi înveliş adiabatic.

b) În transformările pur termice, cantitatea de căldură care intervine în procesul direct este egală cu cantitatea de căldură ce intervine în procesul invers. Cu alte cuvinte, căldura primită de un corp la încălzirea cu un număr de grade este egală cu căldura eliberată la răcirea aceluiaşi corp cu acelaşi număr de grade.

Toate metodele de măsurare a căldurii specifice se bazează pe aceste două principii, deşi aparatele, dispozitivele şi procedeele folosite sunt diferite. Pentru exemplificare vom descrie cel mai simplu *calorimetru adiabatic*, un *calorimetru izoterm* şi *calorimetrul cu flux continuu*.

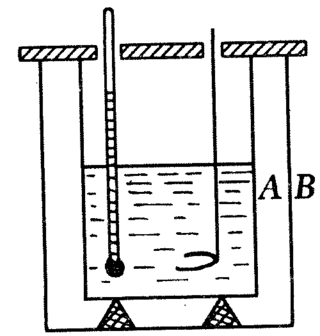


Fig. 2.5

Pentru determinarea căldurii specifice a unui corp solid putem utiliza calorimetrul simplu construit de Regnault (Fig.2.5). Acesta constă dintr-un vas A, din alamă sau aluminiu, cu pereţi subţiri şi bine lustruiţi pentru a reduce transmiterea căldurii prin radiaţie. În vas se introduce o anumită cantitate de apă, un termometru şi un agitator. Pentru a împiedica schimbul de căldură cu mediul exterior, vasul A se introduce în vasul B, de care este izolat prin suporţi din lemn, plută sau alt izolator termic. Şi vasul B are suprafaţa pereţilor bine lustruită, tot pentru a limita transferul de căldură prin radiaţie. Măsurătoarea începe prin înregistrarea temperaturii T_0 a apei din calorimetru. Corpul de masă M a cărui căldură specifică c_x dorim s-o măsurăm este încălzit (de obicei într-un vas cu apă) la temperatura T_1, măsurată suficient de precis. Prin introducerea acestui corp în apa din calorimetru se realizează un schimb de căldură, corpul răcindu-se şi apa împreună cu vasul A, agitatorul şi termometrul, încălzindu-se până la temperatura finală T_f. Corpul cedează cantitatea de căldură

(2.13) $$Q_c = M \cdot c_x \cdot (T_1 - T_f)$$

iar calorimetrul primeşte cantitatea de căldură

(2.14) $$Q_p = \sum m_i \cdot c_i \cdot (T_f - T_0)$$

unde prin $\sum m_i \cdot c_i$ am notat suma capacităţilor calorice ale apei, vasului A, termometrului şi agitatorului. Presupunând că izolarea calorimetrului este perfect adiabatică rezultă că, pe baza principiilor enunţate mai sus, căldura specifică a corpului are expresia

(2.15) $$c_x = \frac{\sum m_i \cdot c_i \, (T_f - T_0)}{M(T_1 - T_f)}$$

Utilizarea apei ca lichid calorimetric are avantajul că se cunoaşte foarte precis căldura ei specifică şi permite un contact foarte bun cu corpul de studiat, agitaţia fiind uşoară, echilibrul termic se atinge destul de repede. În schimb, are dezavantajul că domeniul de utilizare este relativ îngust, între 0°C şi 100°C.

Această metodă, a amestecurilor, presupune cunoscute căldurile specifice ale apei, vasului calorimetric, agitatorului şi termometrului. Determinarea lor se face printr-o măsurătoare suplimentară, introducând în calorimetru o cantitate de căldură cunoscută (o cantitate de apă caldă, pentru care presupunem cunoscută căldura specifică sau prin trecerea unui curent electric). În toate cazurile diferenţele de temperatură înregistrate sunt mici, pentru a nu favoriza schimbul de căldură cu exteriorul şi ca urmare se impune o măsurare cât mai precisă a temperaturii.

Deoarece schimbul de căldură cu mediul exterior nu poate fi eliminat complet, sunt necesare unele corecţii dacă dorim să efectuăm o măsurătoare de precizie. Pentru a micşora erorile introduse prin schimbul de căldură între calorimetru şi mediul exterior se urmăreşte compensarea acestor procese. Printr-o experienţă preliminară, se determină diferenţa de temperatură $\Delta T = T_f - T_0$, iar apoi se începe experienţa la o temperatură cu $\Delta T/2$ sub temperatura camerei şi se încheie la o temperatură cu $\Delta T/2$ deasupra temperaturii camerei. În prima fază calorimetrul primeşte căldură de la mediul exterior, iar în a doua cedează. Duratele celor două faze nefiind egale, compensarea nu este perfectă. Un rezultat mai bun se obţine înregistrând temperatura apei din calorimetru, din minut în minut, atât înainte cât şi după introducerea corpului în calorimetru. Se obţine graficul din fig.2.6, din care se vede că în regiunea AB calorimetrul primeşte căldură din exterior, iar în regiunea CD, cedează căldură mediului exterior. Pentru a afla valoarea corectată a temperaturii finale şi a temperaturii iniţiale, ducem o verticală prin punctul N astfel încât ariile haşurate din figură să fie egale. Astfel se obţin punctele B' şi C', care ne permit să citim corect temperatura iniţială şi temperatura finală a calorimetrului.

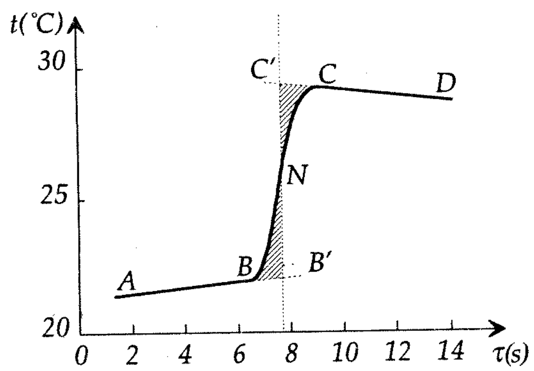


Fig.2.6

Deoarece un calorimetru cu o izolaţie perfect adiabatică nu se poate realiza, s-au construit şi calorimetre izoterme. Acestea se bazează pe

schimbarea stărilor de agregare. De exemplu un corp încălzit, aşezat pe un bloc de gheaţă la 0°C, va topi o parte din gheaţă până ce se va răci şi el la 0°C. Măsurând cantitatea de apă rezultată şi cunoscând căldura latentă de topire a gheţii se determină căldura specifică a corpului studiat.

În majoritatea metodelor de măsurare a căldurii specifice în condiţii apropiate de cele normale, intervine căldura specifică a apei. Ca urmare s-a acordat o atenţie deosebită metodelor de măsurare a căldurii specifice a apei, care sunt aplicabile şi în cazul altor lichide. Metoda electrică este cea mai comodă. Într-un calorimetru adiabatic (Fig.2.5) se introduce o cantitate de apă şi se încălzeşte cu un încălzitor electric a cărui energie o putem măsura. Repetând experienţa cu o altă cantitate de apă, dar încălzind-o între aceleaşi limite de temperatură, vom determina capacitatea calorică a calorimetrului.

O variantă perfecţionată a calorimetrului electric este calorimetrul cu flux continuu. Energia electrică este furnizată tot de o rezistenţă electrică parcursă de curent şi introdusă într-un înveliş adiabatic. Această energie este preluată de un curent de apă, al cărui debit constant poate fi măsurat suficient de precis. În aceste condiţii (curent constant şi debit constant) temperatura apei la intrarea în calorimetru, T_1, şi temperatura la ieşire, T_2, rămân constante. Căldura specifică medie, la temperatura $\frac{T_1+T_2}{2}$, rezultă din relaţia

(2.16) $$U \cdot I \cdot t = M \cdot c\,(T_2 - T_1)$$

sau introducând debitul $D = \frac{M}{t}$

(2.17) $$U \cdot I = D \cdot c\,(T_2 - T_1)$$

Cu această metodă se determină căldura specifică a apei, sau a altui lichid, fără să fie necesară cunoaşterea căldurii specifice a altei substanţe. Pentru a elimina pierderile prin pereţii izolatori, care nu sunt perfect adiabatici, se fac două măsurători între aceleaşi temperaturi T_1 şi T_2 dar cu debite şi intensităţi ale curentului diferite. Din cele două relaţii obţinute se elimină căldura transferată mediului exterior.

2.3.2. Determinarea căldurii specifice la gaze

Având în vedere densitatea mică a gazelor şi valoarea mare a coeficientului lor de dilatare în raport cu lichidele şi solidele, s-au imaginat metode specifice pentru determinarea căldurii specifice la presiune constantă şi la volum constant. În cazul gazelor această diferenţă (C_p - C_v) nu poate fi neglijată.

Pentru determinarea directă a căldurii specifice izobare se pot folosi două metode: metoda cu flux continuu şi metoda amestecurilor, pe care o

vom descrie în varianta realizată de Regnault. Gazul de studiat este furnizat de un rezervor A, la un debit reglat de robinetul R şi la o presiune constantă indicată de manometrul M. Gazul trece printr-o serpentină S din cupru (bun conductor de căldură), menţinută la temperatura constantă T_1 cu ajutorul termostatului B, apoi intră în calorimetrul C unde cedează o parte din căldura primită şi iese în atmosferă la temperatura T_2. Temperatura iniţială a apei din calorimetru este T_0, iar la sfârşitul experienţei este T_2. Deci, apa şi calorimetrul primesc cantitatea de căldură

$$Q_p = m_a \cdot c_a(T_2 - T_0) + m_c c_c(T_2 - T_0), \tag{2.18}$$

iar gazul cedează cantitatea de căldură

$$Q_c = m \cdot c_p \cdot \left(T_1 - \frac{T_0 + T_2}{2}\right) \tag{2.19}$$

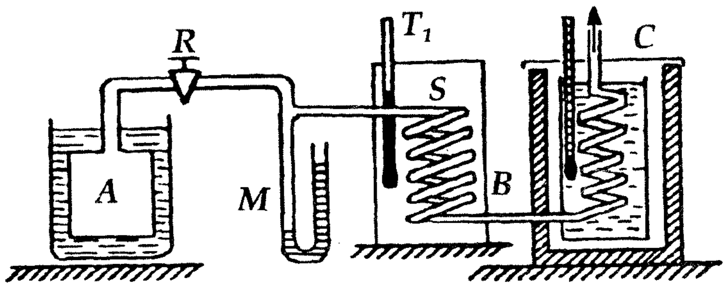


Fig. 2.7

în care $\frac{T_0 + T_2}{2}$ este temperatura medie a apei din calorimetru. Deci, din egalitatea relaţiilor (2.18) şi (2.19) rezultă valoarea căldurii specifice la presiune constantă a gazului studiat. Masa m a gazului ce trece prin calorimetru se determină măsurând presiunea gazului în recipientul A la începutul şi la sfârşitul experienţei.

Determinarea căldurii specifice a gazelor la volum constant se poate face cu metoda Joly (1890), bazată pe fenomenul de condensare a vaporilor.

Aparatul constă dintr-o balanţă sensibilă (Fig.2.8) de platanele căreia sunt atârnate două sfere identice din cupru, una vidată, iar cealaltă conţinând gazul de studiat. Ambele sfere sunt introduse într-o incintă adiabatică, stabilindu-se echilibrul mecanic al balanţei şi echilibrul termic al sferelor la temperatura T. În incinta adiabatică, unde se află sferele, se introduc vapori de apă la temperatura $T_1 > T$. Aceştia

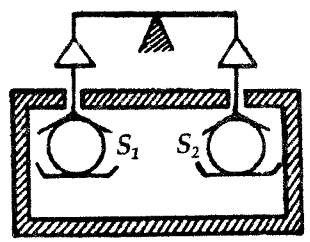


Fig. 2.8

condensează pe cele două sfere încălzindu-le până la temperatura T' ($T_1 > T' > T$), cantitatea de vapori condensaţi fiind mai mare pe sfera plină. Lichidul rezultat prin condensare este colectat în tăviţele fixate în partea de jos a sferelor şi diferenţa de masă m_2-m_1 este indicată de balanţă. Dacă λ este căldura latentă specifică de condensare a apei, pe sfera S_1 se eliberează cantitatea de căldură $m_1 \cdot \lambda$, iar pe sfera S_2 cantitatea $m_2 \cdot \lambda$. Cele două sfere fiind identice au capacitatea calorică C_s. Deci pentru sfera care conţine gazul de masă m putem scrie

$$(mc_v + C_s)(T' - T) = m_2 \cdot \lambda, \tag{2.20}$$

iar pentru sfera goală

$$C_s(T' - T) = m_1 \cdot \lambda, \tag{2.21}$$

din care rezultă

$$c_v = \frac{m_2 - m_1}{m(T' - T)}\lambda. \tag{2.22}$$

Pentru a obţine o precizie (ridicată) înaltă, sunt necesare unele corecţii pentru a elimina efectul dilatării sferelor, a creşterii volumului sub acţiunea presiunii gazului, neidentitatea sferelor şi altele.

O cale mai comodă de determinare a căldurii specifice la volum constant se bazează pe măsurarea lui c_p şi a raportului c_p/c_v.

CAPITOLUL 3

PRIMUL PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

În esență, primul principiu al termodinamicii este principiul conservării energiei în sensul cel mai general. Inițial a constituit o extindere a legii conservării energiei mecanice și asupra energiei termice, dar ulterior s-a extins și asupra celorlalte forme de energie, electrică, magnetică, nucleară, etc. Primul principiu s-ar putea enunța afirmând că variația energiei unui sistem în timpul unei transformări oarecare este egală cu energia pe care sistemul o primește, sau o cedează, mediului înconjurător.

3.1. Schimbul de energie între un sistem și mediul exterior

În cazul unui sistem pur mecanic energia lui este dată de suma dintre energia cinetică și energia potențială. Dacă nu există forțe exterioare care să acționeze asupra sistemului energia lui rămâne constantă. Suma dintre energia cinetică și energia potențială a unui pendul elastic este aceeași, indiferent în ce fază de oscilație se află pendulul.

Când există forțe exterioare care acționează asupra sistemului, energia lui se schimbă prin trecerea dintr-o stare în alta. Lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior (un resort ce se destinde din starea *a* până în starea *b*) este egal cu diferența dintre energiile sistemului în cele două stări

(3.1) $$E_a - E_b = L.$$

Din această egalitate rezultă că lucrul mecanic efectuat în timpul transformării (transformare pur mecanică sau transformare adiabatică) nu depinde de modul cum s-a efectuat transformarea ci numai de starea inițială și starea finală a sistemului.

Valoarea energiei este definită până la o constantă arbitrară, deoarece prin măsurarea lucrului mecanic nu putem determina decât variația energiei. Pentru a determina această constantă și a da o definiție empirică energiei sistemului, se alege o "stare de referință", atribuindu-i în mod

convențional energia zero, $E_0 = 0$. Acceptând această convenție, fiecărei stări a sistemului îi corespunde o anumită energie. Dacă sistemul se află inițial în starea zero, aplicându-i forțe exterioare convenabil alese îl putem duce, de exemplu, în starea *a*, efectuând lucrul mecanic $-L_a$ (cu convenția că lucrul efectuat asupra sistemului este negativ). Deci $E_a - E_0 = -L_a$ sau $E_a = -L_a$, prin aceasta definind energia sistemului în starea *a*. Definiția este arbitrară pentru că starea de referință a fost aleasă arbitrar, dar importante sunt variațiile de energie, care pot fi evaluate independent de reperul ales. *Relația de mai sus, între energie și lucrul mecanic, este valabilă numai în cazul când sistemul schimbă energie cu exteriorul numai sub formă de lucru mecanic.*

3.1.1. Lucrul mecanic efectuat la variația volumului

În condițiile unei transformări cvasistatice putem exprima lucrul mecanic cu ajutorul parametrilor de stare ai sistemului studiat. Să considerăm o anumită cantitate de gaz închisă într-un cilindru cu ajutorul unui piston care se mișcă fără frecări (Fig.3.1.). Forța exterioară F_e acționează asupra pistonului de arie S, deplasându-l pe distanța dx. Cunoscând presiunea exterioară P_e egală cu presiunea interioară P în procese cvasistatice, putem calcula lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare,

(4.1) $$dL_e = P_e \cdot S \cdot dx = P_e \cdot dV.$$

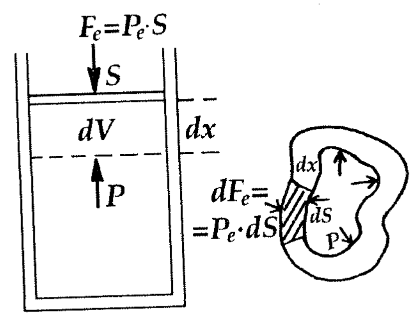


Fig. 3.1

Această relație poate fi generalizată și pentru cazul când suprafața mobilă care delimitează sistemul are o formă oarecare. Lucrul mecanic efectuat prin deplasarea tuturor elementelor de suprafață se obține prin integrarea expresiei $P_e \cdot dS \cdot dx$ pe toată suprafața sistemului, în raport cu dS și cu dx. Deci și în cazul general expresia lucrului mecanic elementar este dat de relația

(3.2) $$dL = P \cdot dV.$$

Observăm că în procesele cvasistatice lucrul mecanic efectuat de forțele exterioare asupra sistemului este egal și de semn contrar cu lucrul mecanic efectuat de sistem împotriva forțelor exterioare. Convențional, vom considera pozitiv ($L > 0$) lucrul mecanic efectuat de sistem împotriva forțelor exterioare (la o creștere a volumului va corespunde un lucru mecanic pozitiv).

În cazul când trecerea sistemului din starea inițială *1* în starea finală *2* se realizează printr-un proces cvasistatic, transformarea poate fi reprezentată grafic, iar lucrul mecanic total, evaluat prin integrala

(3.3) $$L = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$$

între limitele V_1 și $V_2 > V_1$, se reprezintă prin aria $V_1 1 M 2 V_2 V_1$ (Fig.3.2). Integrala are o valoare bine determinată și mereu aceeași numai dacă presiunea P este funcție de volumul V și nu depinde de temperatură sau de alt parametru de stare. Deci, lucrul mecanic L *nu* este determinat de starea inițială și starea finală a sistemului ci depinde și de "drumul" pe care s-a făcut transformarea. O astfel de mărime cum este lucrul mecanic se spune că este funcție de proces și nu este funcție de stare. Afirmația generală de mai sus se confirmă ușor în cazul gazului ideal, pentru care este ușor de arătat că lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior într-o transformare izotermă este diferit de lucrul mecanic schimbat într-o transformare izobară (13) urmată de una izocoră (32), care duc sistemul în aceeași stare finală (Fig.3.2).

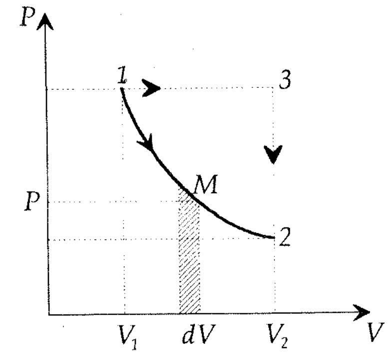


Fig. 3.2

3.1.2. Alte moduri de transmitere a energiei sub formă de lucru mecanic

Schimbul de energie, sub formă de lucru mecanic, între un sistem și mediul exterior se poate realiza și în alte moduri decât prin modificarea volumului. În mod analog cu expresia lucrului mecanic efectuat la variația volumului se scrie și relația care exprimă lucrul mecanic de alungire efectuat de o forță exterioară F_e care întinde, sau comprimă, cu dl o bară elastică de lungime l (Fig.3.3.)

(3.4) $$dL_e = F_e \cdot dl.$$

Lucrul mecanic de răsucire a unei bare fixate la un capăt este

(3.5) $$dL_e = M \cdot d\varphi$$

unde am notat cu $M = 2 \cdot r \cdot F_e$ momentul cuplului de forțe care răsucește cu unghiul $d\varphi$ capătul de jos al barei de rază r (Fig.3.3.).

Lucrul mecanic necesar pentru a mări suprafața unui lichid este dat de expresia

(3.6) $$dL_e = \sigma \cdot dS$$

în care σ este coeficientul de tensiune superficială, iar cu S am notat aria suprafeței libere a lichidului (Fig.3.4).

Dacă sistemul studiat este un dielectric plasat între armăturile unui condensator, prin aplicarea unui câmp electric de intensitate E dielectricul se polarizează, capătă un moment electric dipolar. Această stare se poate caracteriza prin inducția electrică D. Lucrul de natură electrică primit de sistem este egal cu

(3.7) $$dL_{el} = v \cdot \vec{E} \cdot d\vec{D}$$

unde am notat cu v volumul constant al regiunii din spațiu cuprinsă între plăcile condensatorului.

Lucrul de natură magnetică efectuat în cursul procesului de magnetizare a unei substanțe are o expresie asemănătoare

(3.8) $$dL = v \cdot \vec{H} \cdot d\vec{B}$$

în care am notat cu v volumul substanței din interiorul solenoidului care produce câmpul magnetic de intensitate H, iar B este inducția magnetică din interiorul substanței magnetizate.

Se impune observația că în toate cazurile, lucrul mecanic se exprimă printr-un produs în care intervin parametrii intensivi P, F, M, σ etc. și parametrii extensivi V, l, φ, S etc. Expresia poate fi generalizată dacă notăm cu X parametrii intensivi și cu Y parametrii extensivi și dacă presupunem că lucrurile mecanice, schimbate de sistem cu exteriorul în diferite moduri, sunt independente unul față de altul. Expresia generală a lucrului mecanic se poate scrie astfel

(3.9) $$dL = X_1 dY_1 + X_2 dY_2 + \ldots = \sum_i X_i dY_i \,.$$

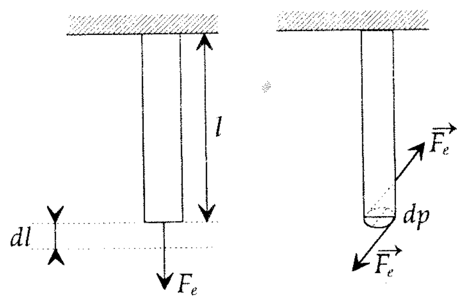


Fig. 3.3

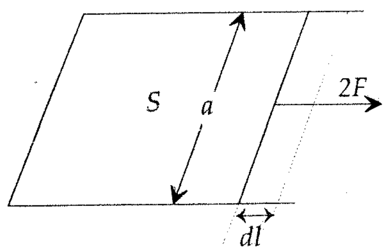


Fig. 3.4

3.1.3. Schimbul de căldură

În paragrafele anterioare am văzut că în cazul când sistemul considerat se află într-un înveliş adiabatic lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior nu depinde de modul în care se face schimbul. Cu alte cuvinte, pentru un sistem a cărui stare nu poate fi schimbată decât prin efectuarea de lucru mecanic, valoarea lucrului mecanic transmis depinde numai de starea iniţială şi de starea finală a sistemului şi nu depinde de modul cum s-a făcut transformarea. Pentru un sistem neizolat adiabatic, deci care poate schimba şi căldură cu mediul exterior, lucrul mecanic efectuat de sistem în destindere depinde de volumul iniţial şi de cel final (rel.3.3), dar poate depinde şi de temperatura sistemului, de exemplu. Ca urmare, pentru un sistem neizolat adiabatic, lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul înconjurător nu depinde numai de starea iniţială şi de starea finală ci şi de stările intermediare prin care trece sistemul. De exemplu, încălzind cu o flacără o cantitate de apă de la temperatura iniţială t_i până la temperatura finală $t_f > t_i$, lucrul mecanic efectuat de apă este extrem de mic deoarece dilatarea apei este foarte mică. Pentru a încălzi aceeaşi cantitate de apă de la temperatura t_i până la aceeaşi temperatură t_f, dar utilizând fenomenul de frecare, prin rotirea unor palete în vasul cu apă, trebuie să efectuăm un lucru mecanic considerabil. Aceasta este încă o dovadă că lucrul mecanic nu depinde numai de starea sistemului ci şi de procesul prin care se trece de la o stare la alta.

În general vorbind, când un sistem schimbă energia cu mediul exterior atât sub formă de lucru mecanic cât şi sub formă de căldură atunci lucrul mecanic, dar şi căldura schimbată depind de procesul prin care se face schimbul. Numai precizând procesul, putem evalua cantitatea de căldură transmisă sistemului. Sistemul este comparabil cu un vas care conţine o cantitate de apă, dar nu putem şti câtă apă provine de la un robinet şi câtă apă de la un altul. Pentru aceasta trebuie să ştim procedeul de umplere.

3.2. *Energia internă*

Deşi în termodinamică se utilizează uneori termenul "rezervor de căldură" niciodată nu vom evalua cantitatea de căldură conţinută de un corp. Prin "rezervor de căldură" se înţelege un sistem, un corp, care posedă o anumită "rezervă de căldură" o energie internă de natură termică, legată de agitaţia moleculară. Putem evalua numai căldura pe care un alt corp o primeşte de la "rezervorul de căldură", dar nu căldura conţinută de acel "rezervor". Energia internă are anumite proprietăţi care o deosebesc net de lucrul mecanic şi de căldură.

3.2.1. Energia internă-funcţie de stare

Să considerăm un sistem termodinamic neizolat adiabatic, deci care poate schimba cu mediul exterior atât lucru mecanic cât şi căldură. Dacă acest sistem primeşte lucrul mecanic -L (lucrul mecanic efectuat de forţele exterioare este considerat negativ, $L < 0$) şi cantitatea de căldură +Q, starea lui se schimbă. Măsura acestei schimbări se poate face prin evaluarea diferenţei ce există între starea finală şi starea iniţială a sistemului. La trecerea din starea iniţială în starea finală sistemul a primit energia (-L + Q). Se constată că, deşi atât L cât şi Q depind de procesul prin care au fost transmise sistemului, funcţia (-L + Q) nu depinde decât de starea finală şi de starea iniţială a sistemului, deci este variaţia unei funcţii de stare pe care o numim *energie internă* (Clausius, 1850).

În cazul particular când schimbul de energie între sistem şi mediul exterior se face cu variaţia parametrilor de stare externi (adică cei determinaţi de poziţia corpurilor exterioare) se spune că sistemul absoarbe (sau produce) lucru mecanic. *Dacă sistemul este izolat adiabatic* atunci el nu schimbă căldură. Notând cu L lucrul mecanic (pozitiv) efectuat de sistem asupra mediului exterior şi cu U_1 şi respectiv U_2 valoarea energiei interne a sistemului în starea iniţială şi în starea finală, putem scrie relaţia

(3.10) $$\Delta U = U_2 - U_1 = -L.$$

Dacă transferul de energie se face fără variaţia parametrilor externi, atunci sistemul absoarbe (sau cedează) căldură. Păstrând convenţia cu privire la semnul cantităţii de căldură (Q este pozitiv când e primit de sistem) variaţia energiei interne este

(3.11) $$\Delta U = U_2 - U_1 = Q$$

În cazul general când sistemul schimbă cu mediul exterior atât căldură cât şi lucru mecanic variaţia energiei interne este dată de

(3.12) $$\Delta U = U_2 - U_1 = (-L + Q)\ .$$

Un sistem termodinamic cuprinde o parte macroscopică din Univers constituită din particule în mişcare şi interacţiune, deci posedând o anumită energie. Energia internă cuprinde toate energiile tuturor formelor de mişcare şi de interacţiune a particulelor din sistem: energia de agitaţie termică a microparticulelor (atomi, molecule, ioni, etc.), energia de interacţiune a acestor particule, energia electronilor din atom, energia nucleară, etc. Pentru a distinge energia internă de energia totală a unui sistem (care cuprinde şi interacţiunea cu alte sisteme) se precizează că energia internă este raportată la centrul de masă al sistemului. *Valoarea absolută a energiei interne nu poate fi determinată deoarece un sistem termodinamic nu poate fi adus într-o stare lipsită complet de energie.* Determinarea energiei interne

se face până la o constantă arbitrară, care nu poate fi evaluată prin metode termodinamice. Uneori această constantă se poate alege egală cu zero.

Energia internă a unui sistem omogen este o mărime aditivă, egală cu suma energiilor interne ale tuturor părţilor macroscopice ale sistemului. În cazul unui sistem eterogen trebuie să se ia în consideraţie şi energia stratului de separaţie între părţile componente.

Deosebirea dintre energia internă, pe de o parte, şi lucrul mecanic şi căldură, pe de altă parte, se poate evidenţia şi analizând o transformare în ciclu închis. Sistemul revenind în starea lui iniţială, variaţia energiei interne trebuie să fie zero, la trecerea din starea *a* în starea *b*, ΔU trebuie să aibă aceeaşi valoare indiferent de drumul urmat. Dacă variaţia energiei interne într-o transformare ciclică ar fi diferită de zero s-ar încălca principiul conservării energiei. De exemplu, presupunând că variaţia energiei interne pe drumul *a* 1 *b* (Fig.3.5) este mai mare decât variaţia energiei interne pe drumul *a* 2 *b*, parcurgând drumul *a* 1 *b* energia internă ar creşte cu ΔU_1, iar revenind în starea iniţială pe drumul *b* 2 *a* energia internă ar scădea numai cu $\Delta U_2 < \Delta U_1$. Deci, sistemul ar câştiga energie din nimic. Rezultă că energia internă este o funcţie de starea sistemului, iar variaţia ei într-un ciclu închis este zero şi într-un ciclu deschis nu depinde de drumul pe care se face transformarea.

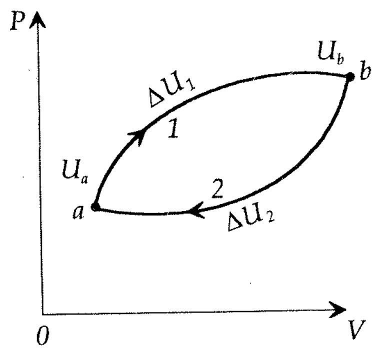


Fig. 3.5

Referindu-ne la două stări infinit apropiate dintr-o transformare (de exemplu transformarea ciclică reprezentată în Fig.3.5), variaţia elementară a energiei interne a sistemului ce evoluează între aceste stări o vom nota cu dU, reprezentând diferenţiala lui U. Variaţia energiei interne într-o transformare deschisă, de la *a* la *b*, se va obţine prin însumarea (integrarea) tuturor variaţiilor de la *a* la *b*

(3.13) $$\Delta U = \int_a^b dU = U_b - U_a \ .$$

Extinzând integrala pe întreg ciclul închis (marcând aceasta cu un cerc peste simbolul integralei), valoarea ei va fi zero,

(3.14) $$\oint dU = 0 \ .$$

Aceste relaţii sunt valabile numai dacă U este o funcţie de stare. În acest caz diferenţiala dU este o *diferenţială totală exactă*. Afirmând că diferenţiala energiei interne este o diferenţială totală exactă afirmăm că energia internă este o funcţie de stare.

3.2.2. Diferenţiale totale exacte

Considerând energia internă U ca o funcţie de două variabile x şi y, deci U = F(x,y), diferenţiala acestei funcţii va fi tot o funcţie de x şi y, care poate fi adusă la forma

(3.15) $$dF = X(x,y)dx + Y(x,y)dy \ .$$

Variaţia acestei funcţii, la trecerea sistemului din starea 1 în starea 2, trebuie să depindă numai de starea iniţială şi de starea finală, şi se evaluează prin integrare de-a lungul curbei pe care are loc transformarea,

(3.16) $$\int_1^2 dF(x,y) = F(x_2,y_2) - F(x_1,y_1) \ .$$

Integrala extinsă pe un drum închis va fi zero, $\oint dF = 0$. Dacă funcţia F(x,y) nu este o funcţie de stare ci o funcţie oarecare, depinzând şi de drumul urmat, atunci $\oint dF \neq 0$.

În Matematică se demonstrează că, dacă integrala de-a lungul unei curbe are o valoare care nu depinde decât de punctul iniţial şi cel final, şi nu de drumul urmat, atunci diferenţiala acelei funcţii este o diferenţială totală exactă. Aceasta înseamnă că relaţia (3.15) se poate scrie sub forma

(3.17) $$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy \ .$$

Identificând coeficienţii lui dx şi dy din ecuaţiile (3.15) şi (3.17) obţinem

(3.18) $$X(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \quad ; \quad Y(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \ .$$

Aceste expresii reprezintă derivatele parţiale ale funcţiei F(x,y) în raport cu x, păstrând pe y constant şi în raport cu y, păstrând pe x constant. Se mai poate arăta că: dacă dF(x,y) este diferenţială totală exactă, atunci derivatele mixte de ordinul al doilea nu depind de ordinea derivării. În cazul nostru, derivând relaţiile (3.18), prima în raport cu y şi a doua în raport cu x, obţinem

(3.19) $$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \quad \text{şi} \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \ ,$$

iar în baza afirmaţiei de mai sus rezultă egalitatea

(3.20) $$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \ .$$

În cazul când funcţia studiată depinde de trei variabile, x, y, z, diferenţiala ei se poate scrie sub forma

(3.21) $$dF(x,y,z) = X(x,y,z)dx + Y(x,y,z)dy + Z(x,y,z)dz \ .$$

Dacă dF este diferenţială totală exactă, atunci putem scrie

(3.22) $$dF(x,y,z)=\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}dx+\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}dy+\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}dz\ ,$$

iar prin identificarea coeficienţilor lui dx, dy, dz din relaţiile (3.21) şi (3.22) rezultă

(3.23) $$X=\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}\ ;\quad Y=\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}\ ;\quad Z=\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}\ .$$

Derivând câte două din aceste egalităţi, succesiv, în raport cu y şi x, z şi y, x şi z, obţinem relaţiile

(3.24) $$\frac{\partial X}{\partial y}=\frac{\partial Y}{\partial x}\ ,\quad \frac{\partial Y}{\partial z}=\frac{\partial Z}{\partial y}\ ,\quad \frac{\partial Z}{\partial x}=\frac{\partial X}{\partial z}\ .$$

care reprezintă condiţiile ca dF(x,y,z) să fie diferenţială totală exactă, adică funcţia F(x,y,z) să nu depindă decât de starea iniţială şi de starea finală a drumului parcurs în transformare.

3.3. *Diferite formulări (enunţuri) ale primului principiu al termodinamicii*

În paragrafele anterioare am precizat proprietăţile mărimilor fizice care intervin în exprimarea (enunţarea) primului principiu al termodinamicii: lucrul mecanic, căldura şi energia internă. Am scris chiar şi o relaţie între aceste mărimi (rel.3.12), care poate fi considerată ca o formulare a primului principiu. Enunţul primului principiu se poate face prin propoziţii sintetice, dar mai important e să avem o relaţie care să stea la baza evaluărilor cantitative.

3.3.1. Expresia matematică a primului principiu

Pe baza constatării experimentale că lucrul mecanic este echivalent cu căldura, pentru o transformare în ciclu închis, principiul întâi al termodinamicii se poate enunţa ca principiul echivalenţei: *într-un proces ciclic, cantitatea de căldură primită de sistem este egală cu lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior.*

Dacă sistemul este izolat adiabatic, lucrul mecanic efectuat de sistem asupra mediului exterior este egal cu variaţia (scăderea) energiei interne (rel.3.10). Presupunând că procesul este elementar, sistemul efectuând lucrul mecanic elementar $đL$, forma diferenţială a principiului întâi este

(3.25) $$dU=đL$$

în care am utilizat simbolul $đ$ pentru a sublinia că nu e vorba de o diferenţială ci de o cantitate elementară de lucru mecanic.

În cazul general, când sistemul schimbă cu exteriorul atât căldură cât şi lucru mecanic, primul principiu poate fi enunţat astfel: *în orice transformare, variaţia energiei interne este egală cu suma algebrică dintre căldura şi lucrul mecanic schimbate de sistem cu mediul exterior.* Această afirmaţie nu este altceva decât conţinutul relaţiei (3.12), care, pentru un proces elementar, când stările între care evoluează sistemul sunt infinit apropiate, se poate scrie şi sub forma

(3.26) $$đQ=dU+đL\ .$$

Un enunţ mai general pentru principiul întâi se poate da evidenţiind principala caracteristică a energiei interne: *în orice transformare, variaţia energiei interne depinde numai de starea iniţială şi de starea finală a sistemului şi nu depinde de stările intermediare prin care trece sistemul în timpul transformării.* Acest enunţ al primului principiu al termodinamicii se pretează la o formulare matematică utilizabilă în evaluările cantitative. Pentru aceasta este suficient să scriem condiţia ca dU să fie diferenţială totală exactă, adică

(3.27) $$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y}dx+\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_{x}dy\quad \text{şi}\quad \frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}=\frac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial x}$$

Principiul întâi al termodinamicii se referă în primul rând la conservarea energiei în cazul proceselor mecanice şi termice. Pentru a cuprinde şi alte fenomene, trebuie să introducem expresia generalizată a lucrului mecanic (rel.3.9), încât principiul întâi se scrie (pentru sisteme cu masă constantă)

(3.28) $$đQ=dU+\sum_i X_i dY_i$$

Când lucrul mecanic schimbat cu exteriorul se face numai prin variaţia volumului, principiul întâi se scrie

(3.29) $$đQ=dU+PdV$$

Primul principiu al termodinamicii se bazează pe observaţiile experimentale privind echivalenţa căldurii cu lucrul mecanic şi cele privind *imposibilitatea realizării unui perpetuum mobile de speţa întâia.* Însemnătatea şi generalitatea principiului a fost excelent subliniată de profesorul Stefan Procopiu. "Principiul are o generalitate mai mare decât o lege, căci cuprinde mai multe legi. Principiul şi-a căpătat certitudine din numărul mare de experienţe care-l verifică. Fiind aşa de general, un principiu conţine ceva dintr-o definiţie sau dintr-un postulat,... principiul este o lege experimentală destul de generală pentru a ajunge să devină postulat... Aproape fiecare lege din fizică este o relaţie între două energii de formă

deosebită. Deasupra tuturor acestor legi particulare se ridică o propoziţie mai generală, care cuprinde toate legile particulare, este principiul conservării energiei. Certitudinea acestui principiu creşte cu numărul legilor particulare care-l verifică.

O generalizare mai mare decât legile particulare care i-au dat naştere, o propoziţie care afirmă existenţa a ceva comun, găsindu-se în toate experienţele şi intrând implicit în toate legile, poartă numele de Principiu. Principiul este o relaţie generală care trebuie satisfăcută de orice lege ştiinţifică. Valoarea lui provine din aceea că derivă din mii de experienţe, din toate experienţele de până acum, nu lipseşte de la baza nici unei legi, e totdeauna subînţeles. Aceasta e baza lui empirică şi experimentală. Dar, principiul fiind aşa de general, el constituie un element al bunului simţ şi al bunului înţeles al lumii. Mintea, odată pregătită prin maturizarea cugetării, îl primeşte cu necesitate; adică principiul are şi elemente raţionaliste...

Azi acest principiu pare aşa de simplu şi este aşa de general că este aproape un loc comun". (Termodinamica, 1948).

3.4. *Aplicarea primului principiu al termodinamicii la gazul ideal*

Plecând de la expresia matematică a primului principiu al termodinamicii şi de la ecuaţia de stare a gazului ideal vom obţine o serie de relaţii importante, care sunt consecinţe fireşti ale acestui principiu atât de general. Astfel se stabileşte legătura organică, internă, între unele constatări experimentale, aparent independente, făcute înainte de descoperirea primului principiu al termodinamicii.

3.4.1. Transformări izocore şi transformări izobare. Entalpia

Există câteva cazuri particulare în care primul principiu al termodinamicii capătă o expresie matematică foarte simplă. În cazul când sistemul studiat este complet izolat, neputând schimba cu exteriorul nici căldură nici lucru mecanic, energia lui internă nu variază, deci $đQ = 0$, $đL = 0$ şi $dU = 0$. Când sistemul se află într-un înveliş adiabatic rezultă că $đQ = 0$ şi ca urmare $dU = -đL$. Este cazul unui sistem în care au loc numai procese în care lucrul mecanic schimbat cu exteriorul este o funcţie de stare.

Şi cantitatea de căldură schimbată de sistem cu exteriorul poate fi o funcţie de stare în cazurile particulare când procesele cvasistatice care au loc în sistem se petrec la presiune constantă sau la volum constant. În

procesele izocore expresia generală a primului principiu al termodinamicii (3.29) devine $đQ_v = dU$, iar după integrare $Q_v = U_2 - U_1$. Deci cantitatea de căldură ce intervine într-o transformare izocoră nu depinde de stările intermediare ci numai de starea iniţială şi starea finală a sistemului.

În transformările izobare, presiunea fiind constantă, expresia (3.29) a primului principiu poate fi scrisă sub forma

$$đQ_p = dU + d(PV) = d(U + PV) \,, \tag{3.30}$$

care după integrare între starea iniţială 1 şi starea finală 2 devine

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \,. \tag{3.31}$$

Suma din paranteze a fost notată cu $H = U + PV$ şi numită funcţie de căldură (Gibbs) sau *entalpie* (K.Onnes). Termenul este derivat de la grecescul entalpeen care înseamnă a se încălzi. Cu această notaţie, putem scrie

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \,, \tag{3.32}$$

ceea ce ne spune că într-o transformare izobară cantitatea de căldură schimbată cu mediul exterior este egală cu variaţia entalpiei, depinzând numai de starea iniţială şi starea finală a sistemului, fiind independentă de stările intermediare.

3.4.2. Energia internă a gazului ideal. Efectul Joule-Thomson

Pentru ca din relaţiile termodinamice generale să obţinem rezultate verificabile experimental trebuie să cunoaştem ecuaţia de stare a sistemului studiat, o relaţie între parametrii de stare, $f(P, V, T) = 0$. Această ecuaţie se numeşte ecuaţia de stare termică deoarece pentru stabilirea ei se cer măsurători mecanice şi de temperatură. Uneori este necesar să cunoaştem şi ecuaţia de stare calorică, în care intervine energia internă a sistemului, şi pentru stabilirea căreia trebuie să efectuăm şi măsurători calorimetrice pe lângă cele mecanice. Stabilirea relaţiei de dependenţă a energiei interne de parametrii de stare este o problemă de fizică statistică (teorie cinetică). În cazul gazului ideal putem obţine unele informaţii plecând de la ecuaţia de stare termică şi utilizând unele observaţii experimentale.

Starea gazului ideal este determinată numai de două variabile independente, de exemplu temperatura şi volumul, căci presiunea este şi ea determinată prin intermediul ecuaţiei de stare. Deci, ne putem aştepta ca şi energia internă a gazului ideal să depindă de temperatură şi de volum. Experienţele lui Joule au arătat că depinde numai de temperatură.

Încă în anul 1807 Gay-Lussac a studiat dependenţa energiei interne a gazelor de volumul lor. Două recipiente, unul plin cu gaz şi celălalt vidat,

introduse într-un calorimetru (Fig.3.6), au fost conectate între ele cu ajutorul robinetului R. La deschiderea robinetului gazul se destinde şi ocupă ambele recipiente. Termometrul nu arată nici o variaţie de temperatură, deci gazul a suferit o transformare la temperatură constantă în cursul căreia n-a schimbat nici căldură, nici lucru mecanic cu mediul exterior. Energia lui internă rămâne constantă, nedepinzând nici de presiune nici de volumul gazului, parametri care s-au schimbat.

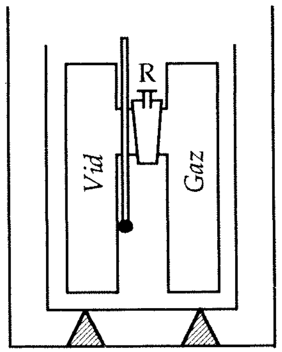


Fig. 3.6

Experienţa lui Gay-Lussac, reluată de Joule în anul 1843, a condus la acelaşi rezultat: temperatura gazului rămâne constantă în urma destinderii în vid. Neschimbând nici lucru mecanic nici căldură cu exteriorul, din primul principiu rezultă că energia internă rămâne neschimbată, ca şi temperatura

$$U_1(V_1, T_1) = U_2(V_2, T_2) \text{ şi } T_1 = T_2 . \tag{3.33}$$

Evident că această relaţie nu poate fi adevărată decât dacă U nu depinde de V.

Experienţele lui Gay-Lussac şi Joule au fost considerate insuficient de sensibile pentru a pune în evidenţă variaţii de temperatură presupuse foarte mici şi, ca urmare, Joule împreună cu W. Thomson au întreprins un nou şir de experienţe, între anii 1852 - 1862. Pentru a mări sensibilitatea au recurs la un proces staţionar, gazul destinzându-se printr-un dop poros, o supapă de laminare, de la presiunea P_1 la presiunea $P_2<P_1$. Totul se petrece într-un tub înconjurat de un înveliş adiabatic. O anumită cantitate de gaz ocupă valumul V_1 la presiunea P_1 şi, după destindere, volumul V_2 la presiunea P_2 . În cursul procesului, volumul din stânga dopului (Fig.3.7) scade de la V_1 la zero, iar cel din dreapta creşte de la zero la V_2. Lucrul mecanic efectuat de gaz este

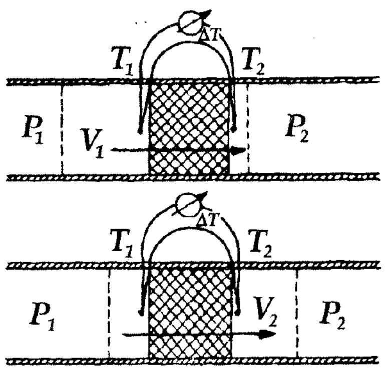


Fig. 3.7

$$L = \int_{V_1}^{0} P_1 dV + \int_{0}^{V_2} P_2 dV = P_2V_2 - P_1V_1 \tag{3.34}$$

Procesul fiind adiabatic, din primul principiu al termodinamicii rezultă

$$U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1 = 0 \tag{3.35}$$

şi grupând termenii după indici avem

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 \quad \text{sau} \quad H_1 = H_2 . \tag{3.36}$$

Deci, în procesul Joule-Thomson entalpia gazului nu variază, procesul este izentalpic.

Cu ajutorul a două termometre, se măsoară temperatura gazului de o parte şi de alta a dopului poros. În timpul scurgerii staţionare a unui gaz real s-a constatat o uşoară răcire a gazelor (efect pozitiv), cu excepţia câtorva printre care şi hidrogenul, care se încălzeşte (efect negativ). S-a mai constatat că diferenţa de temperatură înregistrată ($\Delta T = T_2 - T_1$) este cu atât mai mică cu cât gazul este mai rarefiat, deci mai aproape de starea ideală. La limită înseamnă că $\Delta T = 0$, iar gazul supunându-se legii Boyle-Mariotte, din relaţia (3.36) rezultă

$$U_1 = U_2 \quad \text{sau} \quad U(T, V_1) = U(T, V_2) . \tag{3.37}$$

Deci, pentru gazul ideal energia internă nu poate fi funcţie de volum ci numai de temperatură, U =U(T). Forma explicită a acestei funcţii, care constituie ecuaţia de stare calorică a gazului ideal, se stabileşte fie experimental, prin măsurarea capacităţii calorice, fie cu metodele fizicii statistice (teorie cinetică).

3.4.3. Lucrul mecanic în transformările reversibile ale gazului ideal

Lucrul mecanic efectuat prin variaţia volumului unui fluid se calculează cu relaţia cunoscută

$$L = \int p dV, \tag{3.38}$$

în care se presupune că valorile presiunii şi volumului sunt cunoscute în orice moment, ceea ce este posibil în cazul transformărilor cvasistatice. Pentru a putea integra expresia (3.47) se mai cere să cunoaştem relaţia între presiune şi volum, după care are loc transformarea.

Transformarea izotermă reversibilă a gazului ideal este guvernată de legea lui Boyle-Mariotte, $P_1V_1 = P_2V_2 = PV$. Să considerăm o cantitate de gaz ideal în echilibru şi în contact cu un termostat la aceeaşi temperatură T_1. Printr-o creştere dP infinit mică a presiunii exterioare volumul gazului scade cu dV şi gazul primeşte lucrul mecanic -dL = -PdV. Energia lui internă ar trebui să crească, deci şi temperatura, dar fiind în contact cu un termostat cedează cantitatea de căldură -dQ = -dL, astfel energia internă, deci şi temperatura gazului ideal, rămân constante.

Transformarea izotermă reversibilă finită, din starea 1 în starea 2, se compune dintr-o succesiune de transformări izoterme reversibile elementare. Lucrul mecanic total se evaluează prin integrare conform relației (3.47) și utilizând legea Boyle-Mariotte.

(3.39) $$L=\int_{V_1}^{V_2} PdV=\int_{V_1}^{V_2}\frac{P_1V_1}{V}dV=P_1V_1\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}.$$

Dacă apelăm și la ecuația de stare $P_1V_1 = RT_1$ lucrul mecanic are expresia

(3.40) $$L=\nu RT_1\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=\nu RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}=\nu RT_1\left(\ln\frac{P_1}{P_2}\right).$$

Fiind vorba de o transformare izotermă a gazului ideal, calculând lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior am calculat și cantitatea de căldură schimbată, căci are aceeași valoare.

Transformarea adiabatică reversibilă a gazului ideal este guvernată de legea lui Poisson, pe care urmează să o deducem.

O demonstrație frecvent întâlnită se bazează pe principiul întâi, ecuația de stare și relația lui Robert Mayer. Pentru un proces adiabatic principiul întâi se scrie

(3.41) $$0=dU+PdV$$

și având în vedere că $dU = \nu C_v\, dT$ relația (3.41) devine

(3.42) $$\nu C_v dT=-PdV\ .$$

Diferențiind ecuația de stare a gazului ideal obținem relația

(3.43) $$PdV+VdP=\nu RdT$$

care ne permite să eliminăm pe dT din relația (3.42). Eliminând și pe R cu ajutorul relației $\nu(C_p - C_v) = \nu R$ și notând $\frac{C_p}{C_v}=\gamma$, obținem

(3.44) $$\frac{dP}{P}=\gamma\frac{dV}{V}=0$$

ceea ce constituie ecuația lui Poisson sub formă diferențială. Efectuând integrala de la P_1 la P_2 și de la V_1 la V_2 se obține

(3.45) $$P_1V_1^\gamma=P_2V_2^\gamma=PV^\gamma=\text{const.}$$

relație cunoscută ca legea lui Poisson (1781-1840) sau legea compresibilității adiabatice a gazului ideal.

Dacă dorim să punem în evidență variația de temperatură ce însoțește o transformare adiabatică trebuie să apelăm și la ecuația de stare a gazului ideal. În starea 1 (Fig.3.8) ecuația de stare a gazului se scrie $P_1V_1 = \nu RT_1$, iar în starea 2, $P_2V_2 = \nu RT_2$. Făcând raportul lor obținem

(3.46) $$\frac{P_2}{P_1}=\frac{T_2}{T_1}\cdot\frac{V_1}{V_2}$$

și având în vedere că punctele 1 și 2 sunt pe aceeași adiabată, din ecuația lui Poisson obținem altă expresie a raportului P_2/P_1, ceea ce ne permite să eliminăm presiunea din relația (3.46). Astfel se ajunge la relația $TV^{\gamma-1}$ = const., sau, dacă se elimină volumul, se obține $TP^{(1-\gamma)/\gamma}$ = const. Exponentul adiabatic $\gamma = C_p/C_v$ fiind supraunitar, rezultă că o dilatare adiabatică este însoțită de o răcire a gazului, iar o comprimare adiabatică duce la încălzirea gazului.

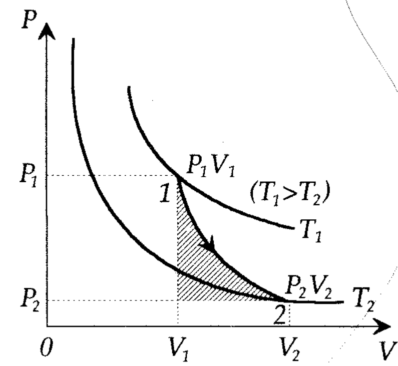


Fig. 3.8

Lucrul mecanic efectuat de gaz într-o destindere adiabatică se calculează în același mod ca în cazul transformării izoterme, dar utilizând legea lui Poisson, sub forma (3.45).

(3.47) $$L=\int_{V_1}^{V_2} PdV=\int_{V_1}^{V_2}\frac{P_1V_1^\gamma}{V^\gamma}dV=P_1V_1^\gamma\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^\gamma}$$

și după integrare

(3.48) $$L=\frac{P_1V_1^\gamma}{-\gamma+1}(V_2^{-\gamma+1}-V_1^{-\gamma+1})\ .$$

Această relație se mai poate scrie și sub forma

(3.49) $$L=\frac{1}{1-\gamma}(P_2V_2-P_1V_1)$$

dacă ținem seama de relația $P_1V_1^\gamma\cdot V_2^{1-\gamma}=P_2V_2^\gamma\cdot V_2^{1-\gamma}=P_2V_2$.

Dacă se scoate în factor $(-V_1^{-\gamma+1})$ în relația (3.48), obținem altă expresie a lucrului mecanic

(3.50) $$L=\frac{P_1V_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}\right]$$

și având în vedere că la temperatura T_1 putem scrie $P_1V_1 = \nu RT_1$ rezultă

(3.51) $$L=\frac{\nu RT_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}\right].$$

Conform principiului întâi al termodinamicii, în transformarea adiabatică lucrul mecanic este egal cu variația energiei interne, cu semn schimbat, iar conform legii lui Joule, pentru gazul ideal, energia depinde numai de temperatură. Într-adevăr, din relația (3.42) integrată între T_1 și T_2 obținem

$$(3.52) \qquad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT = \nu C_V (T_2 - T_1).$$

Cu ajutorul relaţiei lui Robert Mayer, sub forma $(\gamma\text{-}1)C_v = R$, expresia variaţiei energiei interne devine

$$(3.53) \qquad \Delta U = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = -L.$$

Acelaşi rezultat se poate obţine transformând relaţia (3.49) cu ajutorul ecuaţiei de stare a gazului ideal, având în vedere relaţia dintre lucrul mecanic şi variaţia energiei interne în procesele adiabatice; $L = -\Delta U$.

3.4.4. Determinarea raportului C_p/C_v

Raportul C_p/C_v, sau coeficientul adiabatic, are un rol important în termodinamică. Pe de o parte pentru că intervine în procesele adiabatice, iar pe de altă parte pentru că permite calcularea căldurii molare la volum constant, dacă se cunoaşte căldura molară la presiune constantă, aceasta fiind mai uşor de măsurat. Ca urmare vom prezenta două metode de determinare a coeficientului adiabatic.

a) Metoda Clément şi Désormes (1819) constă în forţarea unei mase de gaz să efectueze o transformare adiabatică şi apoi una izocoră, care să aducă gazul la temperatura iniţială. Dispozitivul experimental constă dintr-un balon în legătură cu un manometru M şi închis cu două robinete, R_1 şi R_2. Robinetul R_2 fiind închis, prin R_1 se introduce o cantitate de gaz la o presiune superioară presiunii atmosferice P_0. Gazul din balon atinge starea de echilibru termodinamic la presiunea $P_1 = P_0 + h_1$ şi la temperatura T_0. Deschizând robinetul R_2 pentru un timp scurt, o parte din gaz iese şi presiunea devine P_0, adică presiunea atmosferică ($h_1 \to 0$). Gazul rămas în balon s-a dilatat adiabatic şi efectuând lucru mecanic, energia lui internă a scăzut, deci şi temperatura, care devine $T < T_0$. Procesul adiabatic se produce în timpul scurt cât robinetul R_2 este deschis. După închiderea robinetului R_2 gazul schimbă căldură cu mediul exterior, prin pereţii balonului, şi se încălzeşte încet atingând temperatura T_0 a mediului ambiant. Dacă volumul gazului din balon este mult mai mare decât volumul gazului din corpul manometrului, încălzirea este practic izocoră. Presiunea finală este $P_2 = P_0 + h_2$.

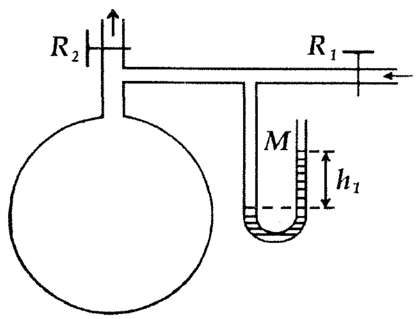


Fig. 3.9

Pentru a stabili o relaţie între indicaţiile manometrului, h_1 şi h_2, şi coeficientul adiabatic, să reprezentăm grafic transformările suferite de gazul din balon. În starea iniţială (A, Fig.3.10) gazul este caracterizat prin parametrii (P_1, T_0, V_1), iar după transformarea adiabatică ajunge în starea B cu parametrii (P_0, T, V_2). Transformarea izocoră aduce gazul la temperatura iniţială în punctul C de parametri (P_2, T_0, V_2). Eliminând volumele V_1 şi V_2 între legea transformării adiabatice şi legea transformării izoterme obţinem

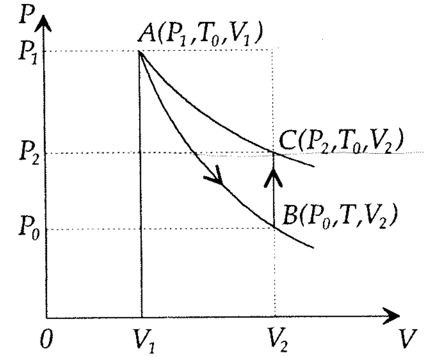


Fig. 3.10

$$(3.54) \qquad \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{1/\gamma}$$

Cunoscând presiunea atmosferică P_0 şi presiunile P_1 şi P_2, prin măsurarea lui h_1 şi h_2 se poate calcula valoarea lui γ. Calculele devin greoaie deoarece γ intervine la exponent.

Lucrurile se simplifică mult dacă analizăm condiţiile experimentale. Volumul balonului fiind mare, variaţiile de volum ce apar prin schimbarea nivelului lichidului din manometru sunt neglijabile. Deci tranziţia B→C este izocoră. Presiunea gazului în balon este foarte apropiată de presiunea atmosferică, diferenţele de nivel h_1 şi h_2 fiind de ordinul a 10-20 cm coloană de mercur (20 mmHg << 760 mmHg). În aceste condiţii destinderea adiabatică poate fi considerată un proces elementar guvernat de legea lui Poisson sub formă diferenţială (3.44) pe care o scriem sub forma

$$(3.55) \qquad \gamma = -\frac{V}{P} \cdot \left(\frac{dP}{dV}\right)_a.$$

Observăm că $(dP/dV)_a$ este panta adiabatei în punctul A şi poate fi calculată cu suficientă precizie din raportul $\frac{(P_0 - P_1)}{(V_2 - V_1)}$, iar panta izotermei în punctul A rezultă din diferenţierea legii Boyle Mariotte şi are expresia $(dP/dV)_i = -(P/V)$, putând fi exprimată, la rândul ei, prin raportul $\frac{P_2 - P_1}{V_2 - V_1}$. Introducând în relaţia (3.55) aceste expresii ale pantei izotermei şi adiabatei obţinem

$$(3.56) \qquad \gamma = \frac{(V_2 - V_1)}{(P_2 - P_1)} \cdot \frac{(P_0 - P_1)}{(V_2 - V_1)}.$$

Amintindu-ne că $P_1 = P_0 + h_1$ şi $P_2 = P_0 + h_2$, expresia (3.56) devine

(3.57) $$\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_2},$$

sugerând simplitatea metodei de măsură.

b). Raportul C_p/C_v poate fi determinat şi prin măsurarea vitezei de propagare a sunetului în gazul respectiv. Într-un mediu elastic cu densitatea ρ şi modulul de elasticitate E, viteza sunetului este dată de formula lui Newton (1687) $v_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$. Pentru gaze formula devine

(3.58) $$v_s = \sqrt{\frac{K}{\rho}}$$

în care $K = -V\frac{dP}{dV}$ este modulul de compresibilitate în volum. Pentru a evalua modulul de compresibilitate trebuie să precizăm dacă gazul este comprimat izoterm sau adiabatic. În primul caz, pentru gazul ideal, rezultă K=P, iar în al doilea caz, plecând de la legea lui Poisson, rezultă $K = \gamma P$, deci viteza sunetului are expresia

(3.59) $$v_s = \sqrt{\gamma\frac{P}{\rho}} = \sqrt{\gamma\frac{RT}{\mu}}.$$

Am introdus modulul de compresibilitate adiabatică deoarece vibraţiile sonore sunt suficient de rapide pentru a putea presupune că ele au loc în mod adiabatic, iar, pe de altă parte, fenomenul este destul de lent în comparaţie cu timpul necesar pentru uniformizarea presiunii într-un gaz, ceea ce ne permite să considerăm procesul cvasistatic. Deci, pentru a calcula coeficientul adiabatic trebuie să cunoaştem temperatura şi masa moleculară a gazului, iar viteza sunetului se măsoară cu metodele cunoscute din Mecanică.

3.4.5. Procese politrope

Procesul termodinamic în care capacitatea calorică C rămâne constantă se numeşte proces politropic (poli - mult; tropos - cale, direcţie). Toate procesele discutate mai sus sunt procese politrope deoarece în toate cazurile am considerat capacitatea calorică constantă. Ecuaţia unui proces politropic într-un gaz ideal este asemănătoare cu ecuaţia lui Poisson pentru procesele adiabatice.

Plecând de la expresia primului principiu al termodinamicii

(3.60) $$dQ = dU + PdV$$

şi impunând numai condiţia C = constant, obţinem

(3.61) $$CdT = C_v dT + PdV$$

şi cu ajutorul ecuaţiei de stare, împreună cu relaţia lui Robert Mayer (ca şi în cazul transformării adiabatice) se obţine

(3.62) $$(C - C_p)PdV + (C - C_v)VdP = 0$$

Făcând notaţia $n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$, introducem exponentul politropic n şi prin integrare se ajunge la ecuaţia transformării politrope,

(3.63) $$PV^n = \text{constant}.$$

Dând valori particulare coeficientului politropic obţinem ecuaţiile transformărilor deja studiate. Pentru n = 0 procesul este izobar şi $C = C_p$ (Fig.3.11). Dacă $n = \infty$ ecuaţia politropei se scrie $V \cdot P^{1/n}$ = const. şi rezultă că procesul este izocor, iar $C = C_v$. Transformarea izotermă se obţine dacă n = 1 şi, implicit, $C = \infty$. În fine, pentru transformarea adiabatică $n = \gamma$ şi capacitatea calorică este zero (Fig.3.11), căci sistemul nu schimbă căldură cu exteriorul, dQ = 0. În figura alăturată sunt date curbele ce descriu diferite procese politrope, în coordonatele P-V, precum şi curba C = f(n).

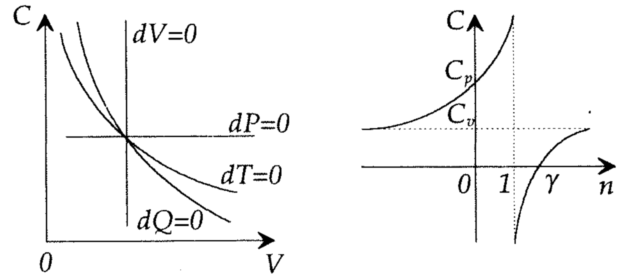


Fig. 3.11

3.4.6. Maşini termice. Principii de funcţionare

Prin generalitatea lui, primul principiu al termodinamicii guvernează toate transformările de energie dintr-o formă în alta. Aplicând legile termodinamicii în studiul echilibrului şi evoluţiei proceselor chimice s-a constituit termodinamica chimică, iar prin studierea problemelor legate de îmbunătăţirea randamentului motoarelor termice s-a dezvoltat termodinamica tehnică. De fapt, motorul cu vapori a apărut înainte de a se cunoaşte principiile termodinamicii, iar încercările de a-l perfecţiona au stimulat dezvoltarea termodinamicii. Unele idei privind construirea unor maşini cu vapori sunt semnalate încă în secolul al XVII-lea, iar la sfârşitul secolului al XVIII-lea James Watt (1737- 1819) construieşte o maşină cu vapori perfecţionată.

Substanţa de lucru este apa care se transformă în vapori şi apoi din nou în apă, ciclul fiind închis. În căldarea B (Fig.3.12) apa este transformată în vapori la temperatura T_1 primind cantitatea de căldură Q_1, proces

reprezentat prin tranziţia B - C pe diagrama din Figura 3.13. În cilindru, vaporii se destind practic adiabatic, punând în mişcare pistonul. Răcirea, prin destindere (tranziţia C - D') şi prin contactul cu condensorul R, transformă vaporii în apă la temperatura $T_2 < T_1$ (tranziţia D' - A). Ciclul se închide cu ajutorul unei pompe care duce apa din nou în căldarea B (transformarea A - B). Punctat s-a trasat curba de saturaţie a vaporilor de apă.

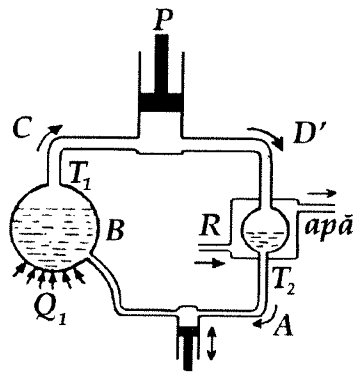


Fig. 3.12

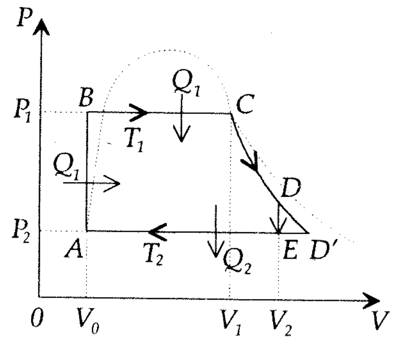


Fig. 3.13

Procesul ciclic la care este supusă apa este prezentat în figura 3.13 într-o formă idealizată propusă de Rankine. Ciclul ABCD'A ca şi ciclul tehnic ABCDEA, mai apropiat de funcţionarea reală a maşinilor cu vapori, sunt ireversibile şi substanţa de lucru nu se păstrează aceeaşi, vaporii fiind evacuaţi după efectuarea lucrului mecanic.

Presupunând că vaporii se comportă ca un gaz ideal, se poate calcula uşor randamentul ciclului tehnic prin calculul lucrului mecanic efectuat pe ramurile BC, CD şi EA,

$$L = Q_1 - Q_2 = L_{BC} + L_{CD} + L_{EA} .$$

Evident, nu toată cantitatea de căldură primită se transformă în lucru mecanic. Randamentul maşinii, conform definiţiei, este $\eta = L/Q_1$, dar având în vedere şi căldura cedată Q_2, rezultă $L = |Q_1| - |Q_2|$ (conform principiului I) şi randamentul capătă expresia $\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{Q_1}$. Valoarea randamentului obţinut în acest fel este ceva mai mare decât cel real, deoarece nu s-au luat în consideraţie fenomenele secundare. Un ciclu Carnot între temperaturile $T_1 = 473$ K şi $T_2 = 303$ K are randamentul 36%, în timp ce o maşină cu vapori, cu toate îmbunătăţirile aduse, dar luând în considerare şi pierderile de căldură, are randamentul numai 18%.

În principiu, dacă facem ca o maşină cu vapori să funcţioneze în sens invers, parcurgând ciclul în sens invers, aceasta devine o maşină frigorifică. Schematic cele două sensuri de funcţionare pot fi reprezentate ca în fig.3.14. Ca substanţă de lucru se utilizează un gaz uşor compresibil ca amoniacul, clorura de metil sau anhidrida sulfuroasă.

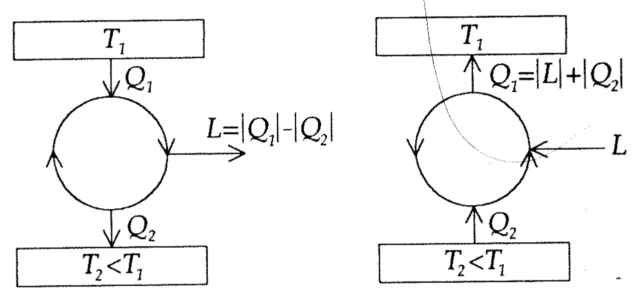


Fig. 3.14

În timpul comprimării temperatura gazului creşte şi de aceea, pentru a-l aduce la temperatura camerei T_1, este trecut prin schimbătorul de căldură S_1 (Fig.3.15). Presiunea fiind relativ înaltă şi temperatura joasă, gazul condensează devenind în întregime lichid. Trecând prin supapa de destindere SD, lichidul se evaporă, temperatura lui scăzând repede la T_2. Amestecul de lichid şi vapori, la temperatura T_2, trecând prin schimbătorul de căldură S_2 răceşte corpul pe care dorim să-l răcim. Pentru ca o anumită cantitate de gaz (NH_3 sau CCl_2F_2) să parcurgă transformarea ciclică descrisă, compresorul C efectuează un lucru mecanic L mai mic decât căldura Q_1 cedată schimbătorului de căldură S_1. Transformarea fiind ciclică, variaţia energiei interne este nulă şi ca urmare

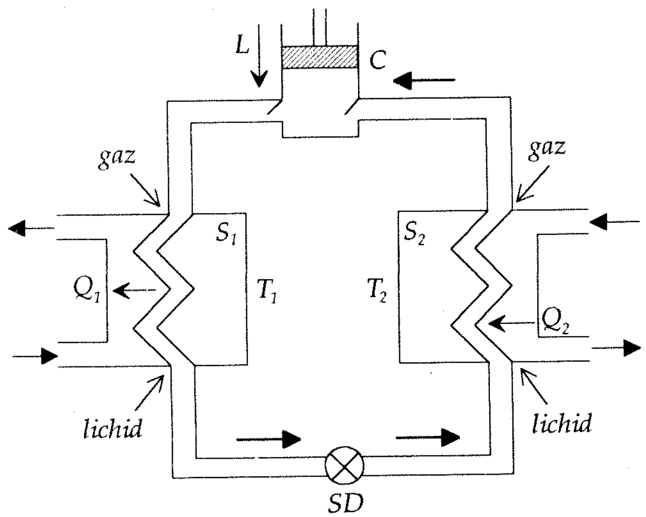


Fig. 3.15

$$|Q_1| = |L| + |Q_2| \quad \text{sau} \quad |L| = |Q_1| - |Q_2| .$$

Deci sursei calde i se cedează o cantitate de căldură egală cu suma dintre lucrul mecanic transmis maşinii frigorifice şi căldura luată de la izvorul rece. *Eficacitatea* unei maşini frigorifice se defineşte prin raportul dintre efectul produs şi energia consumată, ($E_f = Q_2/L$), care este supraunitar (între 2 şi 6).

Caracteristica generală a tuturor maşinilor frigorifice este necesitatea cheltuirii unui lucru mecanic pentru a trece o cantitate de căldură de la un corp rece la unul cald, lucrul mecanic cheltuit transformându-se în căldură, la temperatura cea mai înaltă.

Spre deosebire de maşina cu vapori în care arderea combustibilului are loc în exteriorul cilindrului, în alte motoare (cu explozie sau Diesel) arderea amestecului carburant gazos are loc chiar în cilindrul cu piston care efectuează lucrul mecanic. Cele mai cunoscute motoare cu ardere internă sunt motorul cu explozie şi motorul Diesel. Ciclul teoretic al motorului cu explozie în patru timpi este reprezentat în figura 3.16 (Ciclul Beau de Rochas sau ciclul Otto). În timpul I are loc aspiraţia (1 - 2), în timpul II compresia adiabatică (2 - 3) şi arderea foarte rapidă (motor cu explozie) la volum constant (3 - 4), în timpul III gazele execută lucrul mecanic prin destindere adiabatică (4 - 5) şi în timpul IV are loc evacuarea la volum constant (5 - 2), continuată şi la presiune constantă, (2 - 1). Acest ciclu este o idealizare, în realitate trecerea de la izocoră la adiabată se face treptat (a racordare mai lentă), iar adiabatele sunt de fapt politrope.

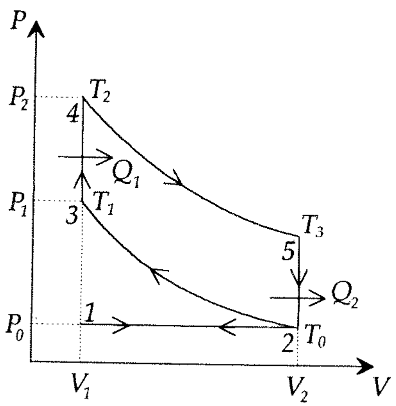


Fig. 3.16

Randamentul ciclului se calculează uşor presupunând că schimbul de căldură se face numai în transformările izocore. Rezultă

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$$

în care V_2/V_1 se numeşte raport de compresie, atingând valoarea 8 - 9 dacă în benzină se introduce etilură de plumb pentru a împiedica aprinderea fără scânteie. O altă cale de creştere a randamentului constă în mărirea turaţiei, deci scurtarea timpului în care se pierde căldură prin pereţii cilindrilor. Un motor cu explozie având randamentul termodinamic 30% şi un randament mecanic de 85% poate atinge un randament total de 25%. Randamentul termodinamic este mai mic decât cel teoretic (al ciclului Carnot între aceleaşi temperaturi) din cauza arderilor incomplete şi a pierderilor de căldură.

Funcţionarea motorului Diesel nu se deosebeşte prea mult de funcţionarea motorului cu explozie în patru timpi. Diferenţa constă în utilizarea unui raport de compresie foarte ridicat (V_2/V_1 = 16 - 20), ceea ce permite utilizarea unui combustibil "greu" şi mai ieftin, motorina, în locul benzinei. Aprinderea se face prin încălzirea aerului, în urma compresiei adiabatice, în care se injectează combustibilul pulverizat. Acesta se aprinde şi arde aproape complet, (cu o viteză bine determinată), chiar dacă este eterogen, datorită presiunii şi temperaturii ridicate. Pentru calculul randamentului motorului Diesel putem utiliza în primă aproximaţie ciclul lui Joule format din două adiabate şi două izobare. Randamentul teoretic poate atinge 60%, dar randamentul global industrial nu depăşeşte 40%. Motoarele Diesel de mare putere au greutate specifică mare (20 kg/CP; 1 CP = 375 W), dar în ultimii ani s-au construit şi motoare Diesel cu greutatea specifică comparabilă cu a motoarelor cu explozie (0,6 - 1,0 kg/CP).

Atât maşina cu vapori cât şi motoarele cu combustie au fost perfecţionate prin înlocuirea pistoanelor, cu turbine. Fără a intra în detalii constructive care aparţin termotehnicii vom menţiona doar că randamentul unei turbine cu vapori perfecţionată[1] poate ajunge la 30%. Randamentul turbinei cu combustie este şi mai ridicat, iar cel al turbinei cu explozie ar fi, teoretic, mai ridicat, dar acest avantaj este în mare parte anulat de construcţia şi exploatarea supapelor. Motoarele cu jet de gaze ca turboreactoarele, pulsoreactoarele, statoreactoarele şi motoarele rachetă sunt utilizate în aviaţie sau zboruri cosmice, randamentul lor putând ajunge la 60%.

[1] Traian Vuia (1872-1953)

CAPITOLUL 4
AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

Primul principiu al termodinamicii exprimă echivalenţa între lucrul mecanic şi căldură, dar nu face nici o precizare cu privire la sensul în care se face transformarea în mod natural. După primul principiu este posibilă atât transformarea integrală a căldurii în lucru mecanic cât şi invers, a lucrului mecanic în căldură. Experimental se constată că numai lucrul mecanic se transformă integral în căldură. Transformarea căldurii în lucru mecanic se face doar parţial. Prin frecare, mişcarea ordonată, lucrul mecanic, se transformă în mişcare dezordonată, în căldură, dar procesul invers nu are loc în mod natural.

Pentru un sistem izolat, primul principiu al termodinamicii afirmă doar că energia sistemului rămâne aceeaşi indiferent în ce stare se află, dar nu dă nici o indicaţie cu privire la posibilitatea sau imposibilitatea trecerii sistemului dintr-o stare în alta. Dacă într-un înveliş adiabatic se află două corpuri în contact termic, unul mai cald şi unul mai rece, primul principiu al termodinamicii afirmă egalitatea în valoare absolută a cantităţii de căldură cedată de un corp şi primită de celălalt. După primul principiu al termodinamicii este la fel de posibilă trecerea căldurii de la corpul rece la cel cald ca şi de la cel cald la cel rece.

Deci pentru a cunoaşte sensul în care evoluează procesele termice, pe lângă primul principiu al termodinamicii, trebuie să cunoaştem şi alte caracteristici ale proceselor termice. Formularea concisă a acestor observaţii experimentale constituie enunţul principiului al doilea al termodinamicii.

4.1. Diferite formulări ale principiului al doilea al termodinamicii

Lucrarea lui Sadi Carnot (1796 - 1832) "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à déveloper cette puissance" publicată în anul 1824 (o broşură de 118 pagini), nu a fost cunoscută în lumea ştiinţifică decât după ce Clausius o descoperă în anul 1850 şi transpune în termeni energetici formulările lui Carnot. Cu această ocazie, şi mai

târziu, au fost formulate diferite enunţuri ale principiului al doilea al termodinamicii.

4.1.1. Enunţul lui Carnot

Prin analogie cu maşinile care produc lucru mecanic utilizând căderile de apă, Carnot precizează condiţiile de funcţionare a maşinilor termice. El afirmă că: fără o diferenţă de temperatură căldura nu poate fi transformată în lucru mecanic. Cu alte cuvinte, un motor termic nu poate funcţiona decât cu cel puţin două surse de căldură, substanţa de lucru primind căldură de la sursa caldă şi cedând căldură sursei reci. Prin sursă sau rezervor de căldură se înţelege un corp care poate ceda căldură, dar nu poate efectua singur lucru mecanic. Privind procesul invers (analog ridicării apei la o anumită diferenţă de nivel), Carnot precizează că pentru a crea o diferenţă de temperatură, prin intermediul unui proces ciclic, trebuie să se efectueze lucru mecanic.

4.1.2. Formulările lui Kelvin şi Clausius. Echivalenţa lor

Maşinile termice descrise în paragraful 3.4.6, ca şi aceea la care ne-am referit în formularea dată de Carnot, se numesc maşini biterme, substanţa de lucru suferă o transformare bitermă deoarece schimbă căldură cu două surse (izvoare) de căldură. Dacă schimbul de căldură se face numai cu un singur izvor atunci transformarea se numeşte monotermă. De exemplu, o cantitate de apă este încălzită prin frecare, iar apoi cedează căldură mediului exterior, revenind la temperatura iniţială. Ciclul este închis, apa a primit lucru mecanic şi a cedat căldură. Asemenea transformări sunt uşor de realizat şi chiar sunt inevitabile.

În schimb, procesele ciclice monoterme în care sistemul să primească căldură şi să efectueze lucru mecanic sunt imposibile. Această observaţie l-a condus pe W. Thomson (Lord Kelvin) la următoarea formulare a principiului al doilea al termodinamicii: *este imposibil să se realizeze un proces ciclic monoterm cu producere de lucru mecanic (exterior)* sau altfel exprimat, *o maşină termică monotermă este irealizabilă*. De exemplu, nu se poate pune în mişcare un vapor cu ajutorul unui motor care să ia apa caldă din ocean şi să o restituie mai rece. Introducând noţiunea de perpetuum mobile de speţa a doua, înţelegând prin aceasta o maşină termică monotermă, Ostwald enunţă principiul al doilea al termodinamicii prin altă negaţie: *mişcarea perpetuă de speţa a doua este imposibilă*.

Planck a dat o formulare identică în conţinut cu a lui Kelvin: *nu este posibilă construcţia unei maşini cu acţiune periodică (ciclică) al cărei singur rezultat să fie ridicarea unei greutăţi pe seama răcirii unui rezervor de căldură*.

Enunţurile de mai sus nu exclud posibilitatea unor transformări monoterme cu efectuare de lucru mecanic, dar acestea nu sunt transformări ciclice, sau sunt însoţite de alte fenomene de compensare. De exemplu un gaz închis într-un cilindru cu piston, fiind încălzit va ridica pistonul efectuând lucru mecanic, dar gazul nu revine în starea iniţială, procesul nu e ciclic.

O formulare echivalentă cu cea dată de Kelvin, deşi pare diferită, este aceea a lui Clausius: *nu este posibil un proces al cărui singur rezultat să fie trecerea căldurii de la un corp mai rece la unul mai cald.* Evident că putem realiza trecerea căldurii de la un corp rece la unul mai cald utilizând maşini frigorifice, dar aceasta înseamnă că are loc şi un alt proces suplimentar prin efectuarea unui lucru mecanic asupra substanţei de lucru utilizate.

Echivalenţa celor două formulări, a lui Kelvin şi a lui Clausius, rezultă din faptul că, infirmând una, rezultă şi infirmarea celeilalte. Într-adevăr, să presupunem că ar fi posibilă trecerea căldurii de la un corp rece la unul mai cald, contrar formulării lui Clausius. În acest caz cantitatea de căldură Q_2, transmisă sursei reci prin funcţionarea unui motor termic, se poate întoarce la sursa caldă cu temperatura $T_1 > T_2$. Deci motorul termic primeşte căldura Q_1 de la sursa caldă şi furnizează lucrul mecanic $L = |Q_1| - |Q_2|$, utilizând un singur izvor de căldură şi fără a produce alte modificări în mediul exterior. Ar însemna că am realizat o maşină termică monotermă, ceea ce interzice formularea lui Kelvin. În concluzie, infirmând formularea lui Clausius, se infirmă şi formularea lui Kelvin, ceea ce dovedeşte echivalenţa celor două formulări.

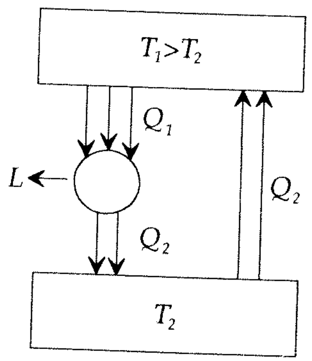


Fig. 4.1

Pe lângă aceste formulări primare, principiul al doilea al termodinamicii se enunţă mai riguros cu ajutorul noţiunii de entropie (paragraful 4.2).

4.1.3. Teorema lui Carnot

O importanţă deosebită în formularea principiului al doilea al termodinamicii a avut-o noţiunea de motor termic reversibil, ca şi ciclul reversibil introdus de Carnot, deşi sunt numai idealizări, cazuri limită nerealizabile în practică. Pentru ca un motor termic să funcţioneze reversibil trebuie să satisfacă atât condiţia de reversibilitate termică, precum şi condiţiile de reversibilitate mecanică. Condiţiile de reversibilitate termică

sunt îndeplinite de ciclul biterm reversibil, propus de Carnot, format din două transformări izoterme reversibile unite prin două transformări adiabatice reversibile. Ciclul Carnot (Fig.4.2) poate fi parcurs atât într-un sens cât şi în celălalt. În sensul motor (12341) corespunde unui motor termic, iar în sensul receptor (14321) corespunde unei maşini frigorifice. Toate mărimile care intervin în ciclul motor sunt egale în valoare absolută cu cele ce intervin în ciclul receptor, fiind vorba de unul şi acelaşi ciclu Carnot corespunzător unei maşini termice ideale, reversibile. Lucrul mecanic efectuat de substanţa de lucru care se transformă parcurgând acest ciclu este

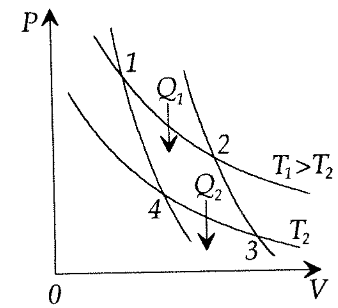


Fig. 4.2

(4.1) $$L = |Q_1| - |Q_2| = L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41} .$$

Presupunând că substanţa de lucru este gazul ideal, randamentul ciclului Carnot se calculează uşor obţinându-se expresia

(4.2) $$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Utilizând noţiunea de maşină termică reversibilă, Carnot a dat următoarea teoremă: *toate motoarele termice reversibile care funcţionează între două izvoare de căldură cu temperaturi date au acelaşi randament, indiferent de natura substanţei de lucru.* A doua parte a teoremei se enunţă astfel: *nici un motor termic ireversibil care funcţionează între două temperaturi date nu poate avea un randament mai mare decât randamentul unui motor reversibil (Carnot) care funcţionează între aceleaşi temperaturi.*

Demonstrarea acestei teoreme se face pe baza enunţurilor principiului al doilea. Pentru aceasta ne vom referi la două maşini termice reversibile pe care să le notăm cu A şi B. Parcurgând n cicluri, maşina A primeşte căldura nQ_1 şi cedează căldura nQ_2. Dacă funcţionează în sens invers, ca maşină frigorifică, va ceda căldura nQ_1 şi va primi căldura nQ_2. Referindu-ne la maşina B, aceasta după m cicluri primeşte căldura mQ'_1 şi cedează căldura mQ'_2, iar în funcţionarea inversă va ceda mQ'_1 şi va primi mQ'_2. Reunind cele două maşini termice, ele vor primi

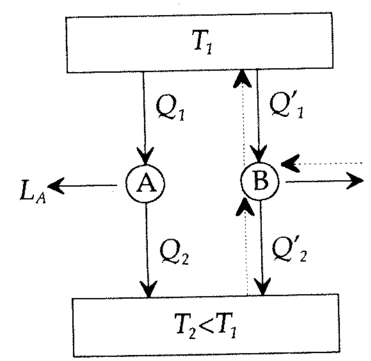


Fig. 4.3

de la sursa caldă cantitatea de căldură $nQ_1 + mQ'_1$ şi vor ceda căldura $nQ_2 + mQ'_2$. Dacă facem ca maşina B să funcţioneze invers, ca maşină frigorifică, atunci de la sursa caldă se va primi căldura $nQ_1 - mQ'_1$ şi sursei reci i se va ceda căldura $-nQ_2 + mQ'_2$. Potrivind lucrul mecanic dat maşinii frigorifice astfel încât **$-nQ_2 + mQ'_2 = 0$**, înseamnă că ansamblul celor două maşini devine o maşină monotermă, dar aceasta, conform principiului al doilea (formularea Kelvin), nu poate produce lucru mecanic: $L_A + L_B = 0$ sau

(4.4) $$(nQ_1 - mQ'_1) - (-nQ_2 + mQ'_2) = 0$$

Având în vedere relaţia (4.3) rezultă $nQ_1 - mQ'_1 = 0$ sau

(4.5) $$\frac{n}{m} = \frac{Q'_1}{Q_1}$$

şi din relaţia (4.3) obţinem acelaşi raport

(4.6) $$\frac{n}{m} = \frac{Q'_2}{Q_2}$$

de unde rezultă egalitatea

(4.7) $$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{Q'_1}{Q'_2}.$$

În concluzie, cele două sisteme (cele două maşini A şi B) fiind arbitrar alese rezultă că raportul căldurilor schimbate de sistem cu cele două termostate este acelaşi indiferent de natura sistemului, depinzând numai de temperatura celor două izvoare,

(4.8) $$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2).$$

Funcţia $f(t_1,t_2)$ este o funcţie universală, aceeaşi pentru toate sistemele, depinzând numai de scara de temperaturi aleasă pentru a măsura pe t_1 şi t_2.

A doua parte a teoremei se demonstrează utilizând acelaşi procedeu de reunire a două maşini termice care funcţionează între aceleaşi temperaturi. Presupunând că maşina A, ireversibilă, are randamentul mai mare decât al maşinii B, reversibilă, rezultă $\eta_A > \eta_B$ sau $\frac{L_A}{Q_1} > \frac{L_B}{Q'_1}$.

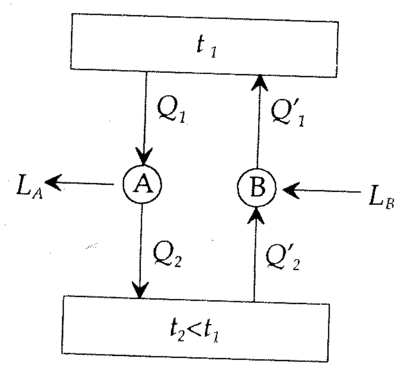


Fig. 4.4

Potrivind lucrul mecanic furnizat maşinii reversibile astfel încât $Q'_1 = Q_1$ rezultă că ansamblul celor două maşini formează o maşină monotermă care efectuează lucrul mecanic $L_A - L_B > 0$, ceea ce contrazice principiul al doilea. Deci $L_A = L_B$ şi $\eta_A = \eta_B$, conform teoremei lui Carnot.

4.1.4. Temperatura termodinamică

Teorema lui Carnot spune că randamentul unei maşini termice care lucrează după un ciclu reversibil este maxim şi depinde numai de temperaturile t_1 şi t_2, a izvorului cald şi a izvorului rece. Această afirmaţie este adevărată indiferent ce scară alegem pentru măsurarea temperaturii şi indiferent ce substanţă de lucru utilizăm, demonstraţia bazându-se numai pe principiul al doilea al termodinamicii. Chiar mai mult, Kelvin a arătat încă în 1848 că teorema lui Carnot poate fi utilizată pentru definirea unei scări raţionale de temperaturi care să nu depindă nici de substanţa termometrică şi nici de modul cum este construit termometrul.

Teorema lui Carnot, exprimată prin relaţia (4.8), afirmă că randamentul unui ciclu Carnot depinde numai de temperaturile izotermelor pe care se desfăşoară. Forma funcţiei $f(t_1, t_2)$ nu este precizată. Putem afla ceva mai mult despre această funcţie dacă vom considera un ciclu Carnot mărginit de izotermele cu temperaturile t_1 şi t_2 variabile în raport cu temperatura t_3 fixă, luată ca parametru arbitrar (Fig.4.5). Scriind relaţia (4.8) pentru ciclurile 1234, 4356, şi 1256 rezultă

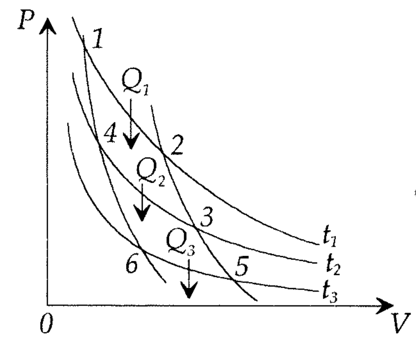


Fig. 4.5

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2) \quad ; \quad \frac{Q_2}{Q_3} = f(t_2, t_3) \quad ; \quad \frac{Q_1}{Q_3} = f(t_1, t_3)$$

şi în final $f(t_1, t_2) = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(t_1, t_3)}{f(t_2, t_3)}$

Această relaţie este valabilă pentru orice valoare a parametrului t_3, căci dacă membrul stâng nu depinde de t_3 nici membrul drept nu depinde de acest parametru. Ca urmare putem scrie

(4.9) $$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\rho(t_1)}{\rho(t_2)}$$

Scara de temperaturi definită în acest mod depinde numai de forma funcţiei (t), pe care Kelvin a ales-o drept temperatură termodinamică absolută: $\theta_1 = \rho(t_2)$ şi $\theta_2 = \rho(t_2)$. Adică

$$(4.10) \qquad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}$$

Deci raportul a două temperaturi în scara termodinamică este egal cu raportul cantităţilor de căldură schimbate cu sursa caldă şi cu sursa rece de o maşină termică reversibilă care lucrează între acele temperaturi. Fenomenul termic, un ciclu biterm reversibil, şi termometrul, constituit dintr-o maşină termică reversibilă, nu fac să intervină în nici un fel proprietăţile substanţei de lucru. Prin relaţia (4.10) temperatura nu este încă definită complet, deoarece prin măsurarea lui Q_1 şi Q_2 putem afla numai raportul a două temperaturi. Pentru determinarea temperaturii trebuie să alegem un reper în scara temperaturilor, un punct fix, sau să fixăm valoarea intervalului între două puncte fixe, prin aceasta definind gradul ca unitate de măsură.

Măsurarea temperaturii absolute prin măsurători calorimetrice este irealizabilă, ca şi maşina termică reversibilă care funcţionează pe un ciclu Carnot, un ciclu ideal. Dar, observăm că scara termodinamică absolută coincide cu scara gazului ideal, fapt confirmat de coincidenţa expresiei randamentului ciclului Carnot rezultată pe baza relaţiei (4.10), care exprimă de fapt teorema lui Carnot, cu expresia dedusă prin utilizarea legilor de transformare ale gazului ideal. Deci temperatura termodinamică absolută este identică cu temperatura definită pe baza legilor gazului ideal. Punctul fix sau reperul ales este acelaşi, temperatura punctului triplu al apei T_{tr} = 273,16 K (A 10-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi din 1954). Alegerea este determinată de faptul că temperatura punctului triplu se poate măsura cu precizie mai mare decât temperatura de topire a gheţii ($\Delta T_{topire} \approx 0.01$°C, $\Delta T_{tr} \approx 0{,}0001$°C). Scara termodinamică absolută fiind identică cu scara absolută a gazului ideal devine realizabilă în măsura în care aceasta din urmă este realizabilă. Scara de temperaturi stabilită cu ajutorul termometrului cu heliu (în loc de gaz ideal!) se abate de la scara absolută cu 0,05K pentru T < 100 K şi cu mai puţin de 0,01 K pentru T > 100 K.

4.2. Entropia

Formulările menţionate ale principiului al doilea al termodinamicii nu cuprind relaţii cantitative ci numai afirmaţii de interdicţii pentru anumite procese. Singura relaţie, care decurge din teorema lui Carnot se referă la egalitatea rapoartelor temperaturilor surselor de căldură şi a cantităţilor de căldură schimbate cu acele surse de o maşină biterm reversibilă

$$(4.11) \qquad \frac{T_1}{T_2} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|}.$$

Această relaţie este echivalentă cu afirmaţia că randamentul ciclului Carnot depinde numai de temperatura izvoarelor de căldură, adică

$$(4.12) \qquad \eta_r = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Generalizând relaţia (4.11) vom ajunge la un alt enunţ al principiului al doilea al termodinamicii.

4.2.1. Căldura redusă - funcţie de stare. Entropia

Din relaţia (4.12) rezultă imediat egalitatea căldurilor reduse

$$(4.13) \qquad \frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

adică a căldurilor schimbate cu sursele de căldură raportate la temperaturile acestor surse. Pentru un ciclu Carnot se vede uşor că, indiferent de drum, 1-2-3 sau 1-4-3 (Fig.4.2.) căldura redusă schimbată de sistem la trecerea din starea 1 în starea 3 este aceeaşi. Ca urmare căldura redusă este o funcţie de stare, nu o funcţie de proces.

Relaţia (4.13) se poate scrie ca o sumă algebrică dacă se consideră pozitivă căldura primită de sistem şi negativă căldura cedată de sistem. Astfel obţinem egalitatea lui Clausius pentru un proces biterm reversibil

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

În cazul unui proces politerm, în care sistemul schimbă căldură cu *n* surse, aria ciclului poate fi împărţită în cicluri Carnot mărginite de *n* izoterme şi *n* adiabate (Fig.4.6). Dacă aceste cicluri sunt suficient de mici pot acoperi cu suficientă precizie aria ciclului politerm. Sistemul se destinde pe izotermele T_1, T_2,... T_n, primind cantităţile de căldură ΔQ_1, ΔQ_2, ...ΔQ_n, şi se comprimă pe izotermele T'_1, T'_2, ...T'_n, cedând cantităţile de căldură $\Delta Q'_1$, $\Delta Q'_2$, ...$\Delta Q'_n$. Pentru fiecare ciclu Carnot putem scrie:

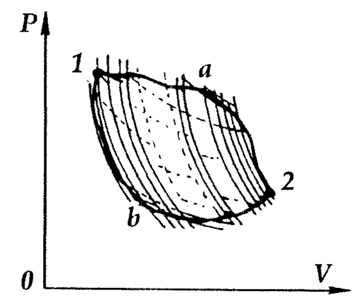


Fig. 4.6

$$\frac{|\Delta Q_1|}{T_1} = \frac{|\Delta Q'_1|}{T'_1} \quad ; \quad \frac{|\Delta Q_2|}{T_2} = \frac{|\Delta Q'_2|}{T'_2} \quad \text{etc.}$$

Observăm că scriind aceste egalităţi pentru toate ciclurile Carnot şi însumându-le, o parte din termeni se vor reduce reciproc deoarece pe toate laturile (izotermele) comune a două cicluri căldura cedată de un ciclu este

egală cu cea primită de celălalt. Ca urmare vor rămâne numai termenii necompensaţi reprezentând căldurile reduse de pe izotermele ce mărginesc ciclul corespunzător procesului politerm. Considerând negative căldurile cedate, rezultatul însumării se poate scrie astfel

(4.14) $$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\Delta Q_i}{T_i}\right)_{rev}=0$$

ceea ce reprezintă *egalitatea lui Clausius* pentru un ciclu politerm reversibil. Pentru un număr foarte mare de surse (termostate) suma se transformă în integrală pe un contur închis şi egalitatea lui Clausius capătă expresia

(4.15) $$\oint\left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}=0\,.$$

După cum am mai menţionat, dacă integrala unei funcţii de-a lungul unui drum închis este zero, acea funcţie nu depinde de drum ci este o funcţie de stare. Funcţia de stare ce intervine în relaţia (4.15) a fost numită entropie (de la cuvântul grecesc "en-tropein", care înseamnă a transforma) şi s-a notat cu litera S. Ca urmare

(4.16) $$dS=\left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev} \quad \text{şi} \quad \oint dS=0$$

Prin relaţiile (4.16) am definit entropia ca o funcţie de stare a sistemului, dar ea este determinată numai până la o constantă arbitrară, ca şi în cazul energiei interne. Diferenţa între entropiile corespunzătoare la două stări de echilibru este egală cu căldura redusă pe care trebuie să o schimbe sistemul cu mediul exterior pentru a trece din starea 1 în starea 2 prin orice proces reversibil. Aceasta ne permite să calculăm variaţia entropiei în procesele reversibile

(4.17) $$S_2-S_1=\int_1^2\left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev}\,.$$

✓4.2.2. Procese ireversibile. Inegalitatea lui Clausius

Teorema lui Carnot afirmă că randamentul unei maşini termice ireversibile este mai mic decât randamentul unei maşini termice reversibile care funcţionează între aceleaşi surse de căldură. Adică

(4.18) $$\frac{|Q_1|-|Q_2|}{Q_1}<\frac{T_1-T_2}{T_1}$$

de unde se ajunge la expresia

(4.19) $$\frac{|Q_1|}{T_1}-\frac{|Q_2|}{T_2}<0$$

şi considerând negativă căldura cedată şi pozitivă cea primită relaţia (4.19) se poate scrie ca sumă algebrică

(4.20) $$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}<0,$$

ceea ce constituie inegalitatea lui Clausius pentru un proces biterm. Ea poate fi generalizată şi pentru un proces politerm, urmând acelaşi raţionament ca în cazul generalizării egalităţii lui Clausius (rel.4.14). Ca urmare, pentru un sistem care schimbă căldură cu *n* surse vom obţine relaţia

(4.21) $$\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\Delta Q_i}{T_i}\right)_{irev}<0$$

sau, pentru un număr foarte mare de surse cu temperaturi foarte apropiate, trecând la limită, suma se transformă în integrală pe un contur închis

(4.22) $$\oint\left(\frac{dQ}{T}\right)_{irev}<0.$$

Temperaturile care intervin în inegalitatea lui Clausius sunt temperaturile surselor cu care sistemul schimbă căldură. Ele coincid cu temperatura sistemului numai în cazul proceselor reversibile.

4.2.3. Legea creşterii entropiei. Expresia generală a principiului al doilea al termodinamicii

Raţionamentele expuse în paragrafele anterioare, pe baza cărora am introdus noua funcţie de stare numită entropie, s-au referit numai la procese reversibile, ciclice sau deschise. Noua funcţie de stare, entropia, depinzând numai de starea finală şi starea iniţială este definită prin relaţiile (4.16) numai pentru procese reversibile. Pe de altă parte inegalitatea lui Clausius (4.22) se referă la procesele ireversibile.

Pentru a vedea ce se întâmplă cu entropia unui sistem care suferă o transformare ireversibilă, să presupunem că sistemul trece din starea 1 în starea 2 printr-un proces ireversibil, 1-i-2. Revenirea în starea 1 se face printr-un proces reversibil pe drumul 2-r-1. Transformarea ciclică 1-i-2-r-1 este o transformare ireversibilă. Pentru o transformare ciclică reversibilă sau ireversibilă inegalitatea lui Clausius (4.22), combinată cu egalitatea (4.15), se scrie sub forma generală $\oint\frac{dQ}{T}\le 0$, semnul egal corespunzând proceselor reversibile.

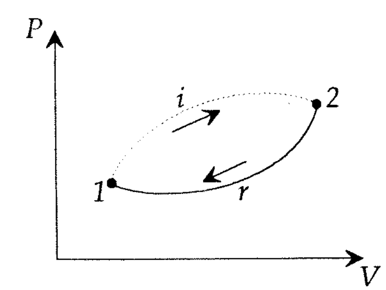


Fig. 4.7

În cazul procesului ciclic descris mai sus, integrala pe curba închisă poate fi descompusă în două integrale, evidenţiind cele două porţiuni de drum, reversibil şi ireversibil

(4.23) $$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T}\right)_{irev} + \int_2^1 \left(\frac{dQ}{T}\right)_{rev} \leq 0$$

Integrala pe drumul reversibil poate fi înlocuită cu variaţia entropiei, conform relaţiei (4.17)

(4.24) $$\int_1^2 \left(\frac{dQ}{T}\right)_{irev} + S_1 - S_2 < 0 \quad \text{sau}$$

$$S_2 - S_1 = \Delta S \geq \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T}\right)_{irev} .$$

Relaţia (4.24) exprimă faptul că variaţia entropiei la trecerea unui sistem dintr-o stare de echilibru în alta nu poate fi mai mică decât suma căldurilor reduse schimbate de sistem cu mediul exterior. Pentru un sistem izolat adiabatic, deoarece dQ = 0, rezultă

(4.25) $$S_2 - S_1 = \Delta S > 0 \quad \text{sau} \quad S_2 > S_1.$$

Aceasta reprezintă *legea creşterii entropiei* în sistemele izolate adiabatic, exprimând sensul de evoluţie a proceselor. Pe baza acestei relaţii putem enunţa principiul al doilea al termodinamicii astfel: *în sisteme izolate adiabatic, entropia creşte în procesele ireversibile şi rămâne constantă în procesele reversibile.* Orice proces care are loc într-un sistem izolat adiabatic se desfăşoară în sensul în care entropia creşte. Entropia atinge o valoare maximă când sistemul ajunge în echilibru.

Într-un sistem deschis, care schimbă căldură şi lucru mecanic cu mediul exterior, procesele se desfăşoară tot în sensul creşterii entropiei, dar în acest caz trebuie să luăm în considerare entropia sistemului şi a mediului exterior împreună.

Expresia matematică a principiului al doilea, sau principiul entropiei, se poate scrie sub formă integrală

(4.26) $$\oint \left(\frac{dQ}{T}\right) \leq 0 \quad ; \quad \oint dS = 0$$

sau sub formă diferenţială

(4.27) $$dS \geq \frac{dQ}{T} .$$

Combinând această relaţie cu expresia principiului întâi se obţine ecuaţia fundamentală a termodinamicii

(4.28) $$T \cdot dS \geq dU + dL$$

Principiul al doilea al termodinamicii are un caracter foarte general, dar el nu poate fi extins dincolo de limitele experienţei care l-a generat. Clausius a încercat să-l aplice întregului Univers şi a ajuns la concluzia inevitabilităţii morţii termice a Universului (uniformizarea temperaturii în Univers). Greşeala constă în utilizarea unor noţiuni ca "sistem izolat" sau "sistem în echilibru" care nu au sens în cazul Universului, dar sunt esenţiale în enunţarea legii creşterii entropiei.

4.2.4. Metode de calcul al variaţiei entropiei

Entropia este o mărime care, în general, nu poate fi măsurată direct. De aici decurge şi importanţa metodelor de calcul al variaţiei entropiei. În cazul proceselor reversibile apelăm la legile care guvernează aceste procese. Determinarea variaţiei entropiei într-un proces ireversibil este o operaţie mai complicată. În unele cazuri simple se poate determina variaţia entropiei imaginând un proces reversibil care duce sistemul din starea iniţială în aceeaşi stare finală ca şi procesul ireversibil. Entropia depinzând numai de stările sistemului, variaţia ei va fi aceeaşi atât în procesul reversibil cât şi în procesul ireversibil.

a) Schimbarea stării de agregare a unei substanţe are loc la temperatură constantă, dacă presiunea este constantă. Procesul este şi reversibil dacă temperatura celor două faze (de exemplu solidă şi lichidă) rămâne foarte apropiată de temperatura de transformare. În acest caz variaţia de entropie este

(4.29) $$\Delta S = S_{lic} - S_{sol} = \int_0^Q \frac{dQ}{T_{rev}} = \frac{Q}{T}$$

Cantitatea de căldură Q se exprimă funcţie de căldura latentă specifică λ şi de masa sistemului M, încât

(4.30) $$S_{lic} - S_{sol} = \frac{M\lambda}{T} .$$

Observăm că entropia este o mărime extensivă, depinzând de masa sistemului, şi se măsoară în J/kg. Mai observăm că, deşi procesul este reversibil, entropia sistemului creşte deoarece primeşte căldură din exterior.

b) Pentru transformările reversibile ale gazului ideal, calculul variaţiei entropiei este de asemenea o operaţie relativ simplă. Ecuaţia fundamentală a termodinamicii pentru procese reversibile ne dă variaţia elementară a entropiei

(4.31) $$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

iar în urma integrării şi utilizării ecuaţiei de stare obţinem

(4.32) $$\Delta S = \nu C_v \ln\frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln\frac{V_2}{V_1} \quad \text{sau}$$

$$\Delta S = \nu C_p \ln\frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln\frac{P_2}{P_1}.$$

Pentru procesele adiabatice este evident $\Delta S = 0$, iar pentru celelalte procese relaţiile (4.32) se simplifică impunând condiţiile: $V_1=V_2$, $P_1=P_2$ sau $T_1=T_2$.

c) Destinderea liberă în vid a gazului ideal, în condiţii adiabatice, este un proces ireversibil. Pentru a calcula variaţia de entropie în acest proces trebuie să găsim un proces reversibil prin care sistemul să ajungă în aceeaşi stare finală.

Să ne referim la o masă de gaz închisă într-un vas de volum $V_1 = \frac{V_2}{2}$, având posibilitatea să se destindă în vid până la volumul total V_2. Sistemul fiind izolat adiabatic nu schimbă căldură cu exteriorul, iar destinderea făcându-se în vid, gazul nu efectuează lucru mecanic. Deci variaţia energiei interne este zero. Pentru gazul ideal aceasta înseamnă că temperatura lui nu se modifică. Deci starea iniţială şi starea finală se află pe aceeaşi izotermă. Ca urmare, variaţia de entropie se va calcula ca în cazul unui proces izoterm reversibil, obţinând expresia

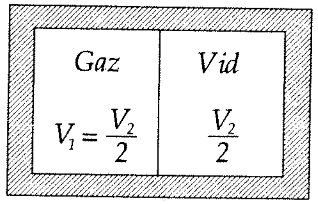


Fig. 4.8

(4.33) $$S_2 - S_1 = \nu R \ln\frac{V_2}{V_1}.$$

Deci entropia creşte în acest proces adiabatic ireversibil, în conformitate cu legea creşterii entropiei.

d) Uniformizarea temperaturii într-un sistem izolat adiabatic duce la creşterea entropiei. Să considerăm două corpuri, unu la temperatura T_1 mai mare decât temperatura T_2 a celuilalt. Punând cele două corpuri în contact într-o incintă adiabatică, ele vor ajunge la o temperatură finală T_f. Procesul este ireversibil, nu mai poate fi controlat prin prezenţa mediului exterior. Pentru calculul variaţiei entropiei trebuie să găsim un proces reversibil care să lege cele două stări, iniţială şi finală. Să ne imaginăm un rezervor de căldură cu temperatura reglabilă în aşa fel încât să putem lua de la corpul cu temperatura T_1 căldura Q şi să o dăm corpului cu temperatura T_2 prin procese reversibile, temperatura rezervorului fiind mereu egală cu a corpului cu care este în contact. În acest proces entropia corpului care iniţial are temperatura T_1 scade cu

(4.34) $$\Delta S_1 = -\left(\frac{\Delta Q}{T_1} + \frac{\Delta Q'}{T_1'} + \frac{\Delta Q''}{T_1''} + \ldots + \frac{\Delta Q^i}{T_f}\right) = -\frac{Q}{T_{1m}}$$

în care T_{1m} este o temperatură intermediară cuprinsă între T_1 şi T_f. În acelaşi mod putem evalua şi variaţia de entropie a corpului mai rece, care primeşte aceeaşi cantitate de căldură Q,

(4.35) $$\Delta S_2 = +\frac{Q}{T_{2m}}$$

cu aceeaşi semnificaţie pentru T_{2m} ca temperatură medie cuprinsă între T_2 şi T_f (Fig.4.9). Variaţia totală a entropiei sistemului format din cele două corpuri este

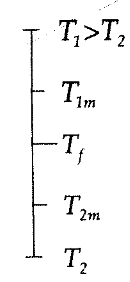


Fig. 4.9

(4.36) $$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_{1m}} + \frac{Q}{T_{2m}}$$

Observăm că $T_{1m} > T_{2m}$ şi ca urmare $\Delta S > 0$, adică procesul de egalizare a temperaturii într-un sistem izolat adiabatic duce la creşterea entropiei.

CAPITOLUL 5
POTENŢIALE TERMODINAMICE

Pentru definirea stării de echilibru termodinamic a unui sistem, am introdus parametrul de stare numit *temperatură* şi cu acest prilej am formulat principiul zero al termodinamicii. Între temperatură şi ceilalţi parametri de stare existând o relaţie de interdependenţă, *ecuaţia de stare termică*

(5.1) $T = T(P, V, \ldots)$,

avem posibilitatea să stabilim metodele de măsurare a temperaturii.

Cu ocazia formulării principiului întâi al termodinamicii am definit *energia internă* ca funcţie de stare, deci putând fi exprimată ca funcţie de parametrii de stare ai sistemului

(5.2) $U = U(V, T, \ldots)$.

Această relaţie se numeşte *ecuaţia de stare calorică* a sistemului deoarece pentru stabilirea ei sunt necesare şi măsurători calorimetrice.

Ecuaţiile de stare (5.1) şi (5.2) nu se pot obţine prin metode termodinamice, ele se stabilesc experimental sau se deduc în cadrul fizicii statistice, făcându-se unele ipoteze cu privire la structura şi legile de interacţiune a moleculelor din sistem. Dacă se cunosc cele două ecuaţii de stare, cu ajutorul ecuaţiei fundamentale a termodinamicii (4.28) se pot deduce toate proprietăţile sistemului studiat, dar nu aceasta este metoda utilizată în termodinamică, ci metoda potenţialelor termodinamice.

5.1. Metoda potenţialelor termodinamice (a funcţiilor caracteristice)

Noţiunea de potenţial termodinamic este o extindere a noţiunii de potenţial din alte capitole ale fizicii şi ca urmare trebuie să-şi păstreze şi caracteristica de a lua valori extremale în stările de echilibru. Metoda

potenţialelor termodinamice se bazează pe utilizarea unor funcţii de stare care, pentru a fi potenţiale termodinamice, trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:
- variaţia funcţiei într-un proces oarecare să fie egală cu lucrul mecanic schimbat de sistem cu mediul exterior.
- derivatele parţiale ale funcţiei în raport cu unele variabile de stare să exprime alte variabile ale sistemului.
- starea de echilibru a sistemului să fie definită prin condiţia de extremum pe care o satisface funcţia considerată. Deci, un potenţial termodinamic, împreună cu derivatele sale, determină complet starea sistemului.

Nu orice funcţie de stare poate fi şi potenţial termodinamic. De exemplu entropia este o funcţie de stare dar, nesatisfăcând prima dintre condiţiile de mai sus, nu este potenţial termodinamic. O funcţie de stare poate fi potenţial termodinamic dacă este exprimată funcţie de anumite variabile independente, numite variabile naturale, dar nu mai este potenţial termodinamic dacă se exprimă funcţie de alte variabile. De exemplu, energia internă este potenţial termodinamic dacă se exprimă funcţie de entropie şi volum, dar nu mai este potenţial termodinamic dacă se exprimă funcţie de temperatură şi volum. Pentru a defini potenţialele termodinamice se aleg câte două variabile independente, pentru fiecare potenţial, din următoarele patru: entropie, volum, temperatură şi presiune, cu condiţia ca o variabilă să fie de natură mecanică şi una de natură termică.

5.1.1. Energia internă, U(S,V)

Ecuaţia fundamentală a termodinamicii (4.28) ne dă direct diferenţiala energiei interne

(5.3) $dU = TdS - PdV$,

ca funcţie de două variabile de stare, una termică S şi una mecanică V, acestea fiind variabilele naturale ale energiei interne.

Presupunând că avem expresia funcţiei caracteristice $U = U(S, V)$, obţinută din date experimentale sau în cadrul fizicii statistice, atunci derivatele prime ale funcţiei caracteristice $U(S, V)$ ne dau ceilalţi doi parametri: presiunea şi temperatura. Într-adevăr, scriind că energia internă, care este funcţie de stare, admite diferenţială totală exactă

(5.4) $dU = (\partial U/\partial S)_V dS + (\partial U/\partial V)_S dV$

şi identificând această expresie cu expresia (5.3), obţinem

(5.5.) $T(S, V) = (\partial U/\partial S)_V$ şi $P(S, V) = -(\partial U/\partial V)_S$.

Eliminând pe S din aceste două relaţii căpătăm ecuaţia de stare termică.

Derivatele de ordinul al doilea ne dau alte caracteristici ale sistemului: capacitatea calorică la volum constant C_V şi coeficientul de compresibilitate adiabatică κ_S.

$$(\partial^2U/\partial S^2)_V = (\partial T/\partial S)_V = T(\partial T/\partial Q)_V = T/\nu C_v \text{, sau}$$

(5.6) $$\nu C_v = T/(\partial^2U/\partial S^2)_V,$$

iar din $(\partial^2U/\partial V^2)_S = -(\partial P/\partial V)_S = \frac{1}{V\kappa_S}$, sau

(5.7) $$\kappa_S = \frac{1}{V(\partial^2U/\partial V^2)_S}.$$

Egalitatea derivatelor mixte de ordinul al doilea, consecinţă a faptului că energia internă fiind funcţie de stare admite diferenţială totală exactă, ne conduce la una din relaţiile lui Maxwell,

(5.8) $$(\partial^2U/\partial V\partial S) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = (\partial^2U/\partial S\partial V)$$

Deoarece una dintre condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească potenţialele termodinamice (variaţia funcţiei caracteristice să fie egală cu lucrul mecanic) pentru energia internă se realizează în condiţii adiabatice, uneori se utilizează şi denumirea de potenţial adiabatic.

Faptul că starea de echilibru a sistemului se realizează când energia internă capătă valoarea minimă se vede uşor chiar din relaţia (5.3) căci la echilibru atât variaţia entropiei cât şi variaţia volumului sunt zero, deci şi variaţia energiei interne.

5.1.2. Entalpia, H(S,P)

Dacă exprimăm entalpia, definită prin relaţia

(5.9) $$H = U + PV,$$

ca funcţie de S şi P, atunci aceasta îndeplineşte condiţiile pentru a fi potenţial termodinamic. Diferenţiind relaţia (5.9) şi cu ajutorul ecuaţiei fundamentale a termodinamicii eliminând energia internă, obţinem diferenţiala entalpiei ca funcţie de S şi P

(5.10) $$dH = TdS + VdP.$$

Entalpia fiind funcţie de stare diferenţiala ei se scrie

(5.11) $$dH = (\partial H/\partial S)_P dS + (\partial H/\partial P)_S dP$$

şi prin identificare cu relaţia (5.10) se obţin expresiile celorlalţi doi parametri de stare

(5.12) $$T(S,P) = (\partial H/\partial S)_P \quad \text{şi} \quad V(S,P) = (\partial H/\partial P)_S.$$

Şi de data aceasta se poate obţine ecuaţia termică de stare a sistemului dacă se elimină entropia între relaţiile (5.12).

Derivatele de ordinul al doilea, ca şi în cazul energiei interne, conduc la expresia capacităţii calorice

(5.13) $$\nu C_P = \frac{T}{(\partial^2H/\partial S^2)_P}$$

şi la expresia coeficientului de compresibilitate adiabatică

(5.14) $$\kappa_S = -\frac{(\partial^2H/\partial P^2)S}{V}.$$

A doua relaţie a lui Maxwell rezultă din

(5.15) $$(\partial^2H/\partial P\partial S) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = (\partial^2H/\partial S\partial P).$$

Entalpia este funcţia caracteristică foarte mult utilizată în termochimie şi în tehnica compresoarelor de gaze, în care gazul este admis şi evacuat la presiunea practic constantă.

5.1.3. Energia liberă, F(T,V)

Primele două funcţii caracteristice, energia internă şi entalpia, derivă direct din primul principiu al termodinamicii, iar următoarele două, energia liberă şi entalpia liberă, sunt legate mai mult de principiul al doilea al termodinamicii. Faptul că primele două sunt exprimate funcţie de entropie le face mai puţin practicabile faţă de ultimele două care se exprimă funcţie de parametri direct măsurabili (T şi V sau T şi P).

Pentru un sistem pur mecanic sau izolat adiabatic, lucrul mecanic efectuat de sistem este egal cu variaţia energiei interne luată cu semn schimbat, $L = -\Delta U$. Pentru un sistem termodinamic care poate schimba şi căldură cu mediul exterior, lucrul mecanic poate fi mai mic sau mai mare decât variaţia energiei interne, după cum sistemul cedează sau primeşte căldură, $L = -\Delta U + Q$. Să considerăm că sistemul termodinamic se află în contact cu mediul exterior care are peste tot temperatura T, şi să presupunem că are loc o transformare din starea iniţială în starea finală. Transformarea este monotermă sistemul schimbând căldură cu o singură sursă, mediul exterior. Legea creşterii entropiei pentru acest proces se scrie

(5.16) $$\int_i^f \frac{dQ}{T} \le S_f - S_i$$

Deoarece sistemul primeşte căldură la temperatură constantă putem scoate de sub semnul integrală factorul 1/T şi prin integrare obţinem limita superioară a cantităţii de căldură pe care sistemul o poate primi de la corpurile înconjurătoare.

(5.17) $$Q=\int_i^f dQ \le T(S_f-S_i).$$

Această limită se atinge numai în cazul proceselor reversibile. Dacă ţinem seama că pentru această transformare $\Delta U=U_f-U_i$, iar cantitatea de căldură este dată de relaţia (5.17), din principiul întâi rezultă valoarea lucrului mecanic maxim efectuat de sistem în timpul acestei transformări

(5.18) $$L\le -(U_f-U_i)+T(S_f-S_i).$$

Valoarea maximă a lucrului mecanic se obţine tot numai în transformările reversibile.

Grupând, în relaţia (5.18), termenii care se referă la starea iniţială şi cei care se referă la starea finală obţinem

(5.19) $$L\le -(U_f-TS_f)+(U_i-TS_i)$$

ceea ce evidenţiază că lucrul mecanic este dat de variaţia unei noi funcţii de stare numită *energie liberă*, notată cu F;

(5.20) $$F=U-TS.$$

Numai această energie este liberă să se transforme în lucru mecanic, nu toată energia internă a sistemului. Relaţia (5.19) poate fi scrisă mai concis sub forma

(5.21) $$L\le -F_f+F_i=-\Delta F$$

ceea ce exprimă că într-o transformare reversibilă izotermă lucrul mecanic efectuat de sistemul care schimbă căldură numai cu mediul ambiant este egal cu micşorarea energiei libere a sistemului. În procesele ireversibile micşorarea energiei libere este numai limita superioară a lucrului mecanic efectuat de sistem.

Din comparaţia relaţiei (5.21) cu relaţia ce exprimă primul principiu pentru procese adiabatice, se observă că în procesele izoterme energia liberă joacă rolul energiei interne în procesele adiabatice. Energia liberă poate să varieze, să scadă, fără să fie însoţită de efectuarea unui lucru mecanic. De exemplu, destinderea gazului ideal în vid se face ireversibil, fără efectuare de lucru mecanic, dar capacitatea gazului de a efectua lucru mecanic, energia lui liberă, scade.

Chiar prin definiţie se precizează că energia liberă este funcţie de stare şi că descreşterea ei reprezintă lucrul mecanic efectuat de sistem în

procese izoterme. Dacă impunem transformării şi condiţia ca lucrul mecanic schimbat cu exteriorul să fie nul, din relaţia (5.21) rezultă

(5.22) $$F_f\le F_i.$$

Deci în condiţii de izolare dinamică, dacă sistemul este în contact termic la temperatura T cu mediul exterior, energia liberă a sistemului nu poate să crească. În consecinţă, dacă energia liberă este minimă, sistemul se află în stare de echilibru, ceea ce justifică denumirea de potenţial termodinamic.

Diferenţiala energiei libere rezultă din diferenţierea relaţiei (5.20) de definiţie din care se elimină energia internă cu ajutorul ecuaţiei fundamentale a termodinamicii. Rezultă

(5.23) $$dF=-SdT-PdV$$

temperatura şi volumul fiind variabilele naturale ale energiei libere. Scriind expresia diferenţialei totale exacte a funcţiei F(T,V) şi identificând-o cu relaţia (5.23) rezultă

(5.24) $$S(T,V)=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{şi} \quad P(T,V)=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

iar derivatele de ordinul al doilea dau

(5.25) $$\nu C_V=-T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \quad \text{şi} \quad \kappa_T=\frac{1}{V(\partial^2 F/\partial P^2)_V}.$$

Egalitatea derivatelor mixte de ordinul doi ne conduce la a treia relaţie a lui Maxwell

(5.26) $$-\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=-\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}.$$

5.1.4. Entalpia liberă, G(P,T)

În paragrafele anterioare am definit funcţiile caracteristice U(S,V), H(S,P) şi F(T,V), arătând că sunt şi potenţiale termodinamice. Variabila independentă S fiind o mărime ce nu poate fi măsurată direct, se preferă utilizarea energiei libere care depinde de T şi V. Pentru procesele în care starea sistemului este determinată de temperatură şi presiune, se defineşte o altă funcţie caracteristică având ca variabile naturale tocmai aceşti parametri.

Să considerăm o transformare izotermă şi izobară (de exemplu o shimbare a stării de agregare), deci o transformare care are loc la T constant şi P constant. Prin această transformare sistemul trece din starea iniţială în care are volumul V_i în starea finală caracterizată prin volumul V_f. Lucrul mecanic efectuat în cursul transformării este

(5.27) $$L=P(V_f-V_i)$$

Transformarea fiind izotermă, putem utiliza relaţia (5.21) în care înlocuind expresia lucrului mecanic obţinem

(5.28) $$P \cdot V_f - P \cdot V_i \le -F_f + F_i .$$

Grupând termenii referitori la starea iniţială şi la starea finală

(5.29) $$F_f + P \cdot V_f \le F_i + P \cdot V_i$$

suntem conduşi la introducerea unei noi funcţii de stare

(5.30) $$G = F + P \cdot V .$$

notată cu G şi numită *funcţia lui Gibbs* sau *entalpia liberă*. Ultima denumire rezultă din faptul că introducând în relaţia de definiţie expresia energiei libere se obţine o expresie asemănătoare cu relaţia de definiţie a energiei libere

(5.31) $$G = H - TS$$

Din relaţia (5.29) se vede că într-o transformare izotermă şi izobară entalpia liberă nu poate să crească

(5.32) $$G_f \le G_i .$$

Deci starea de echilibru a sistemului este caracterizată prin minimul entalpiei libere.

Diferenţiala entalpiei libere se obţine prin diferenţierea relaţiei de definiţie (5.30) în care introducem expresia diferenţialei energiei libere

(5.33) $$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

şi cu ajutorul ecuaţiei fundamentale a termodinamicii

(5.34) $$dG = -SdT + VdP .$$

Dacă se cunoaşte expresia entalpiei libere G(T,P), primele derivate ne dau ceilalţi doi parametri de stare

(5.35) $$S(T,P) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{şi} \quad V(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

iar derivatele de ordinul al doilea conduc la

(5.36) $$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad \text{şi} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T .$$

Derivatele mixte ne conduc la a patra relaţie a lui Maxwell

(5.37) $$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} .$$

5.2. *Unele aplicaţii ale metodei funcţiilor caracteristice*

Am văzut că pentru a defini complet un sistem termodinamic este suficient să cunoaştem unul din cele patru potenţiale termodinamice care împreună cu derivatele lui caracterizează starea sistemului. Pe de altă parte, energia internă şi entalpia fiind funcţii de entropie, inaccesibilă măsurătorilor, se preferă utilizarea energiei libere şi entalpiei libere, iar energia internă şi entalpia se exprimă funcţie de aceste potenţiale termodinamice. În cele ce urmează vom stabili câteva relaţii generale cu aplicabilitate frecventă în studiul proceselor termodinamice.

5.2.1. Ecuaţiile Gibbs - Helmholtz

Energia internă se poate exprima funcţie de energia liberă dacă relaţia (5.20) o scriem $U = F + TS$, iar entropia o înlocuim cu expresia ei din relaţia (5.24), deci

(5.38) $$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V .$$

A doua ecuaţie Gibbs - Helmholtz dă legătura dintre entalpie şi entalpia liberă. Cu acelaşi procedeu ca mai sus, din relaţia (5.37) şi expresia entropiei din (5.35) se obţine

(5.39) $$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P .$$

Pe baza acestor relaţii se vede că energia internă se poate exprima funcţie de temperatură şi volum, iar entalpia funcţie de temperatură şi presiune.

5.2.2. Expresia generală a energiei interne, U(T,V)

Din prima ecuaţie a lui Gibbs - Helmholtz se vede că energia internă se poate exprima funcţie de temperatură şi de volum, ceea ce putem intui deoarece energia internă este compusă din energia cinetică, determinată de temperatură, şi din energia potenţială, determinată de distanţa între particulele ce interacţionează, deci de volumul sistemului. Pentru a stabili această expresie derivăm prima ecuaţie Gibbs - Helmholtz în raport cu volumul, păstrând temperatura constantă

(5.40) $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)$$

şi având în vedere expresiile derivatelor energiei libere din relaţiile (5.24) şi (5.26) obţinem

(5.41) $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V .$$

Pe de altă parte derivata energiei interne în raport cu temperatura este tocmai capacitatea calorică la volum constant

(5.42) $$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \nu C_V .$$

Înlocuind aceste expresii în diferenţiala energiei interne scrisă sub forma

(5.43) $$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

obţinem

(5.44) $$dU = \nu C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV.$$

Deci variaţia energiei interne se poate calcula dacă se cunoaşte căldura molară la volum constant C_V, temperatura, presiunea şi ecuaţia termică de stare din care să se calculeze $(\partial P/\partial T)_V$. Prin integrare, ecuaţia (5.44) devine

(5.45) $$U(T, V) = \int \nu C_V dT + \int\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV + U_0 .$$

Dacă integrarea se face între două limite date, se calculează variaţia energiei interne corespunzătoare acelei transformări.

5.2.3. Expresia generală a entalpiei, H (T,P)

Procedând ca în cazul energiei interne, şi entalpia poate fi exprimată ca funcţie de doi parametri direct măsurabili: temperatura şi presiunea. Pentru a stabili această expresie derivăm a doua ecuaţie Gibbs - Helmholtz în raport cu presiunea, păstrând temperatura constantă

(5.46) $$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T - T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)$$

şi înlocuind expresiile derivatelor entalpiei libere din relaţiile (5.35) şi (5.37) obţinem

(5.47) $$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

Amintindu-ne că $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \nu C_P$ şi înlocuind aceste expresii ale derivatelor parţiale în expresia diferenţialei totale a entalpiei

(5.48) $$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \cdot dP$$

obţinem relaţia căutată

(5.49) $$dH = \nu C_P dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V\right]dP$$

şi sub formă integrală

(5.50) $$H(T, P) = \int \nu C_P dT + \int\left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V\right]dP + H_0 .$$

5.2.4. Entropia, S(T,V); S(T,P)

Cu toate că entropia nu îndeplineşte condiţiile pentru a fi potenţial termodinamic (variaţia ei nu este egală cu lucrul mecanic), ea este o funcţie caracteristică mult întrebuinţată. Pentru a stabili formula de calcul a variaţiei entropiei funcţie de parametrii de stare T şi V sau T şi P, plecăm de la ecuaţia fundamentală a termodinamicii în care vom înlocui variaţia energiei interne (rel.5.44) sau a entalpiei (rel.5.49). Deci,

(5.51) $$TdS = dU + pdV$$

şi prin înlocuirea amintită

(5.52) $$TdS = \nu C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]dV + PdV$$

de unde

(5.53) $$dS = \nu C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

sau prin integrare

(5.54) $$S(T, V) = \int \nu C_V \frac{dT}{T} + \int\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot dV + S_{0V} .$$

Dacă în ecuaţia fundamentală trecem de la dU la dH obţinem

(5.55) $$TdS = dH - VdP,$$

şi cu expresia lui dH din relaţia (5.49) ajungem la expresia entropiei ca funcţie de T şi P,

(5.56) $$S(T, P) = \int \nu C_p \frac{dT}{T} - \int\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + S_{0p} .$$

În cazul când cunoaştem energia internă, entalpia şi entropia sistemului, celelalte funcţii caracteristice (F şi G) se calculează uşor chiar după relaţiile de definiţie.

5.2.5. Relaţii între coeficienţii termodinamici

Deoarece coeficienţii termodinamici definiţi în paragraful 2.1., prin relaţiile

(5.57) $$\begin{aligned} dQ &= \nu C_V dT + \nu \Lambda_V dV \\ dQ &= \nu C_P dT + \nu \Lambda_p dP \\ dQ &= \nu k dP + \nu l dV, \end{aligned}$$

nu sunt toţi accesibili experienţei, trebuie să stabilim nişte relaţii pe baza cărora să-i putem calcula. Pentru aceasta scriem primul principiu al termodinamicii utilizând expresia cantităţii de căldură dată de prima dintre relaţiile (5.57)

(5.58) $$dU = C_V dT + \nu\Lambda_V dV - P \cdot dV$$

şi identificăm această relaţie cu diferenţiala energiei interne

(5.59) $$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Ca rezultat obţinem

(5.60) $$\nu\Lambda_V - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

dacă luăm în considerare relaţia (5.41). Astfel am stabilit prima formulă a lui Clapeyron - Clausius care ne dă posibilitatea să calculăm căldura latentă de dilatare

(5.61) $$\nu\Lambda_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

A doua formulă se deduce în mod similar, dar introducând în expresia primului principiu diferenţiala entalpiei, ceea ce conduce la relaţia

(5.62) $$dH = dQ + VdP$$

în care înlocuim pe dQ cu expresia lui din a doua relaţie (5.57)

(5.63) $$dH = \nu C_P dT + \nu\Lambda_P dP + VdP.$$

Prin identificare cu diferenţiala totală a entalpiei şi utilizând relaţia (5.47) obţinem expresia căldurii latente de variaţie a presiunii

(5.64) $$\nu\Lambda_P = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

A treia formulă a lui Clapeyron - Clausius se referă la căldura latentă de transformare, de schimbare de stare de agregare. Cum schimbările de stare de agregare au loc la presiune şi la temperatură constantă, prima relaţie (5.57) ne dă cantitatea de căldură egală cu lucrul mecanic necesar pentru variaţia volumului

(5.65) $$dQ = \nu\Lambda_V dV$$
$$Q = \int_{V_1}^{V_2} \nu\Lambda_V dV = \nu\Lambda_V (V_2 - V_1).$$

Având în vedere că Q nu este altceva decât căldura latentă de transformare $\nu\Lambda$ şi înlocuind expresia lui Λ_V din (5.61) rezultă

(5.66) $$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\nu\Lambda}{T(V_2 - V_1)}$$

O deducere mai generală şi mai riguroasă a acestei formule va fi dată în capitolul următor.

Pentru a calcula expresiile celorlalţi doi coeficienţi termodinamici k şi l apelăm la ecuaţia de stare sub forma P = P(V,T) a cărei diferenţială este

(5.67) $$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT.$$

Introducând expresia lui dP în a treia relaţie (5.57) şi identificând-o cu prima, ajungem la relaţiile căutate.

Cunoscând expresiile coeficienţilor termodinamici putem exprima cantitatea de căldură (5.57) funcţie de căldurile molare şi de variaţiile parametrilor de stare P, V şi T.

Capacităţile calorice la volum constant şi la presiune constantă sunt exprimate, chiar prin definiţie, prin variaţia energiei interne şi variaţia entalpiei cu temperatura. La volum constant $dQ_v = dU$ şi rezultă

(5.68) $$\nu C_V = \frac{dU}{dT},$$

iar la presiune constantă

(5.69) $$\nu C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{dU + PdV}{dT}\right)_P = \frac{dH}{dT}.$$

Pentru a calcula diferenţa C_p - C_v scriem diferenţiala energiei interne ca funcţie de T şi V

(5.70) $$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV$$

şi introducând această expresie în relaţia (5.69) rezultă

(5.71) $$\nu(C_P - C_V) = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Această relaţie este valabilă pentru orice sistem, dar pentru un calcul efectiv trebuie să cunoaştem atât ecuaţia de stare calorică U = U(T,V), cât şi ecuaţia de stare termică f(P, V, T) = 0.

O relaţie mai practică se obţine dacă utilizăm expresia derivatei energiei interne în raport cu volumul din relaţia (5.41)

(5.72) $$\nu(C_P - C_V) = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Uneori, pentru aplicaţii este mai comod să exprimăm această diferenţă prin derivatele parţiale ale altor parametri de stare. Pentru aceasta se apelează la relaţia

(5.73) $$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1,$$

a cărei demonstraţie se obţine imediat. Cunoscând ecuaţia de stare $P = P(V, T)$, diferenţiala presiunii este

(5.74) $$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

şi dacă explicităm pe V din ecuaţia de stare, diferenţiala volumului este

(5.75) $$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT.$$

Introducând expresia lui dV în relaţia (5.75) obţinem egalitatea

(5.76) $$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

care este satisfăcută dacă

(5.77) $$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 1 \quad \text{şi} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0.$$

Din prima egalitate rezultă că

(5.78) $$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T},$$

cu observaţia că această relaţie este valabilă şi pentru alte perechi de variabile de stare. Din a doua egalitate (5.77) rezultă

(5.79) $$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

şi având în vedere că $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V}$ se obţine relaţia (5.73).

Ca urmare relaţia (5.72) se poate scrie şi sub forma

(5.80) $$\nu(C_p - C_v) = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -T\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}.$$

Introducând coeficientul de dilatare $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, coeficientul de variaţie a presiunii cu temperatura $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ şi coeficientul de compresibilitate izotermă $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ relaţia (5.80) se transformă în

(5.81) $$\nu(C_P - C_V) = T\beta^2P^2 \cdot \alpha \cdot V = \frac{T\alpha^2 V}{\kappa_T}$$

În particular, dacă se utilizează ecuaţia de stare a gazului ideal relaţia (5.72) devine cunoscuta formulă a lui Robert Mayer

(5.82) $$C_P - C_V = R.$$

5.2.6. Raportul coeficienţilor de compresibilitate izotermă şi adiabatică

Pentru a stabili o relaţie între coeficientul de compresibilitate izotermă $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ şi cel de compresibilitate adiabatică $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ vom pleca de la expresia cantităţii de căldură dată de a treia relaţie (5.57) în care introducând expresiile coeficienţilor k şi l, devine

(5.83) $$dQ = \frac{\nu C_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} dP + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \nu C_V \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}\right] \cdot dV.$$

Utilizând ultima relaţie, din (5.72) obţinem

(5.84) $$dQ = \frac{\nu C_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} dP + \left[-\nu(C_P - C_V)\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} - \nu C_V \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}\right] dV.$$

Pentru un sistem izolat adiabatic $dQ = 0$ şi rezultă

$$\nu C_V dp = \nu C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

ceea ce se poate exprima prin $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ sau prin

(5.85) $$\kappa_T = \gamma\kappa_S$$

Această relaţie generală se verifică uşor în cazul gazului ideal.

5.3. Noţiuni de termodinamica sistemelor cu număr variabil de particule

Definiţia dată sistemului termodinamic precizează că acesta conţine un număr mare de particule (atomi, molecule, etc.) separate doar mintal de mediul exterior, interacţiunile cu acesta nefiind excluse. Aceste interacţiuni se pot realiza prin schimb de căldură şi de lucru mecanic, dar şi prin schimb de substanţă. Pentru studiul acestor fenomene trebuie să dăm o formulare adecvată ecuaţiei fundamentale a termodinamicii şi relaţiilor ce exprimă

variaţia potenţialelor termodinamice. Pentru simplificare ne vom referi numai la stările de echilibru ale unor sisteme omogene, compuse dintr-o singură substanţă chimic pură aflată în stările de agregare gazoasă, lichidă sau solidă. Starea solidă o considerăm supusă doar unor presiuni izostatice.

5.3.1. Dependenţa funcţiilor caracteristice de masa sistemului

Pentru a evidenţia efectul variaţiei numărului de particule din sistem, în expresia primului principiu al termodinamicii trebuie să introducem un termen care să exprime lucrul mecanic cheltuit pentru a creşte masa sistemului (numărul de moli ν, sau numărul de particule)

(5.86) $$dQ = dU + PdV - \mu d\nu .$$

Lucrul mecanic corespunzător variaţiei de volum (PdV) este considerat pozitiv când volumul creşte, dar lucrul mecanic cheltuit pentru variaţia numărului de moli este considerat pozitiv când este efectuat pentru a creşte numărul de moli (de particule) din sistem. Mărimea intensivă μ, sau "variabila de forţă" se numeşte potenţial chimic, iar ν este numărul de moli, sau "variabila de poziţie". Deci lucrul mecanic total se poate scrie dL_{rev} = PdV - $\mu d\nu$. Ca urmare ecuaţia fundamentală a termodinamicii se scrie

(5.87) $$TdS = dU + PdV - \mu d\nu$$

iar variaţiile potenţialelor termodinamice capătă expresia

(5.88) $$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \mu d\nu \\ dH &= TdS + VdP + \mu d\nu \\ dF &= -SdT - PdV + \mu d\nu \\ dG &= -SdT + VdP + \mu d\nu . \end{aligned}$$

Aceste relaţii ne permit să definim potenţialul chimic. Dacă ne referim la variaţia energiei interne, rezultă că la entropie şi volum constant potenţialul chimic se exprimă prin

(5.89) $$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_{S,V}$$

ceea ce ne permite să-l definim ca energia necesară pentru a adăuga sistemului un mol de substanţă printr-un proces cvasistatic la entropie şi volum constant. În mod analog se poate defini potenţialul chimic şi din expresia variaţiei entalpiei libere

(5.90) $$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu}\right)_{P,T} .$$

Din relaţiile (5.88) se vede că potenţialele termodinamice depind de masa sau de numărul de particule cuprinse în sistem. Variaţia numărului de moli (de particule) duce la variaţia potenţialelor termodinamice. Având în vedere că entropia şi volumul sunt mărimi extensive, deci depind de masa sistemului, rezultă că entalpia liberă, spre deosebire de celelalte potenţiale termodinamice, are o dependenţă mai simplă de masa sistemului. Această funcţie este proporţională cu numărul de moli deoarece presiunea şi temperatura sunt mărimi intensive. Într-adevăr, notând mărimile molare (pentru un mol $\nu = 1$) cu litere mici, putem scrie: $V = \nu v$, $S = \nu s$, $U = \nu u(S, V)$, $H = \nu h(S, P)$, $F = \nu f(T, V)$, dar pentru entalpia liberă avem

(5.91) $$G = \nu g(T, P).$$

Deci entalpia liberă *pentru un kmol de substanţă* nu depinde de numărul de moli (prin intermediul altei funcţii ca S sau V). Observăm că potenţialul chimic este egal cu entalpia liberă pentru un kmol de substanţă, după cum reiese din comparaţia relaţiilor (5.90) şi (5.91).

5.3.2. Echilibrul fazelor unei substanţe pure

După Gibbs, prin fază se înţelege o parte din sistemul termodinamic omogenă din punct de vedere al proprietăţilor macroscopice (deci caracterizată de aceiaşi parametri termodinamici) şi separată de alte părţi ale sistemului prin suprafeţe de separaţie distincte. Pe baza acestei definiţii, spunem că o anumită substanţă trece din faza de gaz în cea de lichid sau în faza solidă. Să considerăm, spre exemplificare, un sistem format din două faze, una lichidă (1, Fig.5.1) şi una gazoasă (2, Fig.5.1), formată din vaporii lichidului.

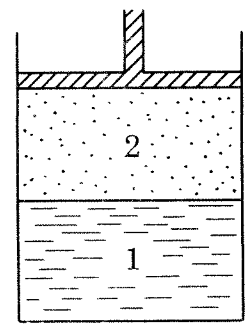


Fig. 5.1

La echilibru, entalpia liberă a sistemului întreg va avea o valoare minimă (vezi rel.5.34), această condiţie realizându-se la o anumită presiune şi temperatură. Dacă creştem temperatura, sistemul iese din echilibru şi, pentru a reveni în stare de echilibru, o parte din lichid se evaporă. Numărul de moli din faza lichidă va scădea cu $d\nu_1$, iar numărul de moli din faza de vapori va creşte cu aceeaşi cantitate ($d\nu_2$ = -$d\nu_1$), în condiţia în care numărul total de moli ai sistemului se conservă (ν = $\nu_1+\nu_2$ = const.) Entalpia liberă a întregului sistem, scrisă ca sumă a entalpiilor libere ale celor două faze,

(5.92) $$G(P, T) = G_1(P, T) + G_2(P, T) = \nu_1 g_1(P, T) + \nu_2 g_2(P, T)$$

capătă o valoare minimă. Variaţia entalpiei libere, la presiune şi temperatură constantă

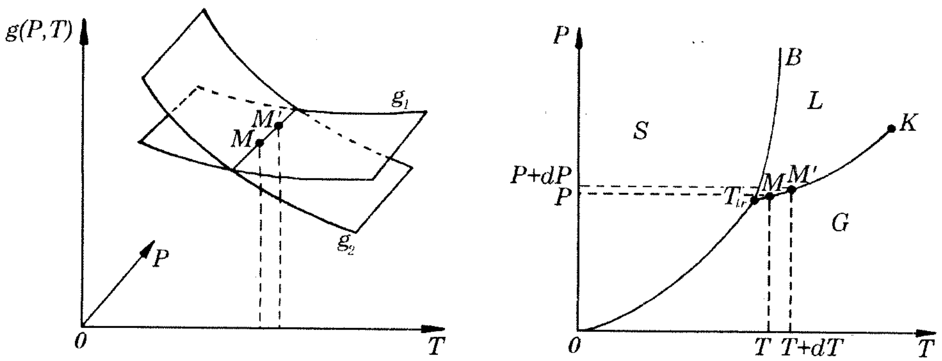
(5.93) $$dG(P,T) = g_1(P,T)\cdot dv_1 + g_2(P,T)\cdot dv_2$$

trebuie să se anuleze, ceea ce conduce la relaţia

(5.94) $$g_1(P,T) = g_2(P,T), \quad \text{deoarece} \quad dv_1 = -dv_2.$$

De aici rezultă că, punând în contact o cantitate de lichid cu o cantitate de vapori ai aceluiaşi lichid, într-un volum dat, la o presiune şi o temperatură date, echilibrul se va realiza prin trecerea unui număr de moli din faza cu g mai mare în faza cu g mai mic. Dacă numai temperatura este menţinută constantă, prin vaporizare creşte presiunea vaporilor (şi a lichidului) şi aceasta determină creşterea lui $g_2(P,T)$ şi scăderea lui $g_1(P,T)$, până capătă aceeaşi valoare, la echilibru. Astfel se atinge minimul lui G (rel.5.92). Condiţia de echilibru este exprimată de relaţia (5.94). Această condiţie poate fi exprimată şi ca o condiţie de egalitate a potenţialelor chimice corespunzătoare celor două faze, $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$, dacă ţinem cont de relaţia de definiţie a potenţialului chimic (§ 5.3.1).

Reprezentând grafic dependenţa entalpiei libere de presiune şi temperatură (Fig.5.2) se observă că această condiţie este îndeplinită numai pe curba de echilibru, dată de intersecţia celor două suprafeţe, a cărei proiecţie în planul (P,T) este tocmai cunoscuta curbă de echilibru între fazele de lichid şi de vapori (curba $T_{tr}K$ din fig.5.2,b).



(a) (b)

Fig. 5.2

Relaţia (5.94) este adevărată în orice punct de pe curba de echilibru. Dacă e adevărată în punctul M(P,T), ea va fi adevărată şi într-un punct imediat vecin M'(P+dP, T+dT) (vezi fig.5.2,b), ceea ce ne permite să scriem

$$g_1(P,T) + dg_1(P,T) = g_2(P,T) + dg_2(P,T).$$

De aici rezultă că în starea de echilibru termodinamic a celor două faze trebuie să fie îndeplinită nu numai condiţia (5.94) ci şi condiţia

(5.95) $$dg_1(P,T) = dg_2(P,T).$$

Plecând de la această relaţie vom obţine ecuaţia Clapeyron - Clausius care guvernează tranziţiile de fază de ordinul I (adică tranziţiile în care trecerea de la o fază la alta este însoţită de absorbţie sau de cedare de căldură latentă).

În condiţii de echilibru termodinamic, variaţia entalpiei libere molare pe curba de echilibru a celor două faze se poate exprima în funcţie de variabilele P şi T (utilizând 5.93 şi 5.34),

(5.96) $$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP,$$

în care s_1, s_2 şi v_1, v_2 reprezintă, respectiv, entropiile şi volumele corespunzătoare unui kmol de substanţă în cele două faze. Rezultă că:

(5.97) $$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta s}{v_2 - v_1}$$

şi cum $\Delta s = \Delta Q/T$, iar ΔQ nu este altceva decât căldura latentă molară de transformare (vaporizare), notată cu Λ, obţinem ecuaţia Clapeyron - Clausius

(5.98) $$\frac{dP}{dT} = \frac{\Lambda}{T(v_2 - v_1)}$$

în care, în cazul vaporizării, v_2 este volumul unui kmol de vapori, v_1 volumul unui kmol de lichid, iar T este temperatura de fierbere a lichidului. Această relaţie ne dă panta curbei de echilibru între două faze (curba $T_{tr}K$, Fig.5.2,b) funcţie de variaţia entropiei şi de variaţia volumului, ambele variabile prezentând o discontinuitate la trecerea dintr-o fază în alta. Deoarece entropia şi volumul sunt derivatele de ordinul întâi ale entalpiei libere (rel.5.35), acest tip de tranziţii de fază se numesc *tranziţii de fază de ordinul întâi* sau de *speţa întâia*. Pentru a avea loc aceste tranziţii, sistemul absoarbe sau eliberează căldură latentă de transformare. Schimbările de stare de agregare sunt exemple tipice pentru astfel de tranziţii.

În figura 5.2.b se reprezintă şi curba de echilibru între faza solidă şi cea de vapori (curba de sublimare OT_{tr}) precum şi curba $T_{tr}B$ -de echilibru între faza solidă şi cea lichidă (curba de echilibru topire-solidificare).

Punctul T_{tr}, în care se intersectează cele trei curbe de echilibru bifazic, se numeşte punct triplu. În acest punct e posibilă coexistenţa fazelor solid-lichid-vapori ale unei substanţe pure, deoarece sunt îndeplinite simultan condiţiile de echilibru termic (T = const., acelaşi pentru toate fazele), mecanic (P = const.) şi de echilibru chimic al fazelor substanţei respective:

(5.99) $$g_1(P,T) = g_2(P,T) = g_3(P,T)$$

sau

(5.100) $$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) = \mu_3(P,T)$$

Deci, echilibrul termodinamic al fazelor unei substanţe pure, în punctul triplu, presupune atât realizarea condiţiilor de echilibru termic şi mecanic, cât şi realizarea condiţiei de egalitate a potenţialelor chimice ale tuturor fazelor. Menţionăm că e posibilă coexistenţa într-un punct triplu şi a altor faze (de exemplu, două faze de solid cristalin şi faza lichidă, în cazul substanţelor ce prezintă transformări alotropice). Asupra acestor aspecte vom reveni în paragrafele 9.3.3. şi 11.5.

Punctul K (fig.5.2,b) este punctul critic de pe curba de echilibru între fazele de lichid şi de gaz; semnificaţia fizică a acestuia va fi aprofundată în 9.2.2.

5.4. Principiul al treilea al termodinamicii

La baza termodinamicii clasice stau cele două principii: principiul întâi, sau principiul energiei interne şi principiul al doilea, sau principiul entropiei. Ele sunt reunite în ecuaţia fundamentală a termodinamicii. După cum am văzut chiar din formula de definiţie, entropia este determinată până la o constantă arbitrară, şi tot aşa vor fi determinate şi celelalte funcţii caracteristice în expresia cărora intră entropia. În cazul când ne interesează doar variaţia funcţiilor caracteristice aceasta nu constituie un impediment, dar uneori se impune să cunoaştem, să calculăm, valoarea absolută a unei funcţii. Atunci se impune determinarea acelei constante.

5.4.1. Teorema lui Nernst sau principiul al treilea

De această problemă, a evaluării unei funcţii caracteristice, s-a lovit Walther Nernst (1864-1941) când a încercat să dea o interpretare termodinamică rezultatelor experimentale obţinute prin studierea proprietăţilor corpurilor la temperaturi foarte joase. El constată că la temperaturi foarte joase, tinzând spre zero absolut, căldura specifică a corpurilor solide tinde spre zero. Ca urmare el trage concluzia că pentru entropie se poate scrie relaţia

(5.101) $$\lim_{T\to 0}(S - S_0) = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = 0.$$

La acest rezultat a ajuns Nernst şi colaboratorii săi încă în anul 1905, iar în 1906 el formulează rezultatul enunţându-l ca principiu. În sistemele condensate, solide sau lichide, căldura specifică C_p cât şi variaţia de entropie ΔS, pentru orice reacţie chimică din aceste sisteme, tind către valoarea zero, când temperatura tinde către zero absolut. De aici rezultă că pentru $T \to 0$

entropia sistemului tinde spre o valoare constantă care nu poate fi modificată prin nici un fel de acţiune (de ex. variaţia volumului sau a presiunii). Atât rezultatele experimentale cât şi principiul enunţat de Nernst au stat la baza studiilor teoretice ulterioare ale lui Einstein din 1907 şi ale lui Debye din 1912, care utilizând teoria cuantelor au dat relaţia de dependenţă a căldurii specifice a solidelor de temperatură. Nernst şi-a bazat concluziile şi pe rezultatele obţinute prin măsurătorile efectuate asupra căldurii de reacţie şi a energiei libere, ca măsură a afinităţii chimice.

În anul 1912, Max Planck, pe baza studiilor întreprinse asupra teoremei lui Nernst, propune ca pentru $T \to 0$ valoarea constantă pe care o ia entropia să fie aleasă chiar zero. Deci principiul al treilea al termodinamicii s-ar putea formula astfel: când temperatura sistemului tinde la zero absolut, entropia sistemului tinde la zero.

Trebuie să precizăm că principiul al treilea nu are aceeaşi generalitate ca primele două. El poate fi dedus din considerente de fizică statistică cuantică. De aceea se consideră teoremă, dar faptul că se deduce din considerente cuantice arată că în el se reflectă proprietăţi cuantice ale sistemului, proprietăţi ce se manifestă mai pregnant la temperaturi joase. Pentru ca o afirmaţie să fie ridicată la rang de principiu trebuie să nu admită excepţii. Unii cercetători, la un moment dat, au propus ca principiul al treilea să fie restrâns numai la corpuri solide cristaline, excluzându-le pe cele amorfe. Dar s-a constatat că exceptarea substanţelor amorfe nu era justificată, ele aflându-se într-o stare metastabilă, nu în stare de echilibru pentru care se aplică principiul al treilea.

Importanţa principiului al treilea constă în faptul că, deşi nu introduce o nouă funcţie termodinamică, el permite calculul valorilor absolute a funcţiilor caracteristice.

5.4.2. Consecinţe

Pe baza principiului al treilea al termodinamicii se pot trage unele concluzii privind proprietăţile substanţelor la temperaturi foarte joase, când $T \to 0K$. Evident că din principiul al treilea trebuie să rezulte anularea căldurii specifice a corpurilor solide când temperatura tinde la zero, deoarece pe baza acestei observaţii a ajuns Nernst la enunţarea principiului. Dacă se consideră principiul al treilea ca teoremă, demonstrată în fizica statistică, atunci comportarea căldurii specifice a corpurilor solide la temperaturi foarte joase este o consecinţă a principiului. Fenomenologic am putea spune că în imediata apropiere a temperaturii zero absolut este suficient să transmitem sistemului o cantitate de căldură foarte mică pentru a-i ridica temperatura cu un grad.

Din faptul că pentru $T \to 0K$, entropia sistemului devine constantă, nemaiputând fi modificată prin nici o acţiune, decurg şi alte consecinţe

privind comportarea substanţelor în apropiere de zero absolut. Din relaţia (5.37), $(\partial V/\partial T)_P = -(\partial S/\partial P)_T$ rezultă că la limită avem

(5.102) $$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to 0}\left(-\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0,$$

deoarece entropia nu variază cu presiunea când T→0K. Deci nici volumul nu variază cu temperatura, ceea ce conduce la anularea coeficientului de dilatare izobară

(5.103) $$\lim_{T\to 0}\alpha = \frac{1}{V}\cdot\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0.$$

În mod analog, plecând de la relaţia (5.26), $(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$ la limită avem

(5.104) $$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0,$$

ceea ce înseamnă că şi coeficientul de variaţie a presiunii cu temperatura devine zero când temperatura sistemului se apropie de zero absolut.

Din principiul al treilea al termodinamicii mai rezultă că atingerea temperaturii de zero absolut este imposibilă. Pentru a demonstra acest lucru să ne imaginăm că s-ar putea atinge temperatura 0 K şi să analizăm care este variaţia entropiei pe un ciclu Carnot mărginit de izotermele T_1 şi T_2 = 0 K. În coordonatele T - S acest ciclu se reprezintă ca în figura 5.3. Pe adiabate sistemul nu schimbă căldură cu exteriorul, deci variaţia de entropie este zero. La zero absolut, conform principiului al treilea entropia este constantă, deci putem scrie S_2 = 0. Ca urmare variaţia de entropie pe acest ciclu Carnot este S_1 şi diferită de zero, în contradicţie cu faptul că entropia este funcţie de stare şi variaţia ei pe un drum închis trebuie să fie zero. Contradicţia apare din faptul că am presupus posibilă atingerea temperaturii zero absolut.

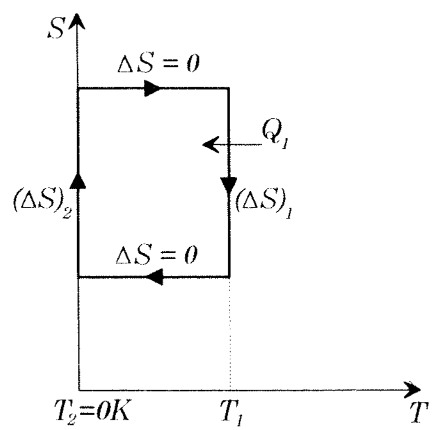


Fig. 5.3

Pe baza acestei observaţii se poate da principiului al treilea al termodinamicii o formulare exprimată printr-o interdicţie, cum s-a dat şi pentru celelalte două principii. Atingerea temperaturii zero absolut este imposibilă.

CAPITOLUL 6
TEORIA CINETICO - MOLECULARĂ A GAZELOR

Starea gazoasă este cea mai simplă stare de agregare a substanţei, caracterizată printr-o dispunere absolut haotică a particulelor constituente şi prin distanţele mari între aceste particule, ceea ce permite neglijarea, în primă aproximaţie, a interacţiunilor moleculare. Aceste caracteristici ale gazelor fac mai uşoară explicarea proprietăţilor lor macroscopice prin proprietăţile moleculelor constituente.

Pentru măsurarea caracteristicilor macroscopice se utilizează instrumente relativ masive, acestea nefiind capabile să înregistreze efectele moleculelor individuale. Când măsurăm presiunea unui gaz, măsurăm o valoare medie a efectului ciocnirilor moleculare, care se repetă cu o frecvenţă foarte mare. De asemenea, când se măsoară densitatea unui gaz se măsoară masa unui volum foarte mare în raport cu spaţiile intermoleculare. Utilizarea unor volume foarte mici ar pune în evidenţă variaţii de densitate de la un loc la altul. Termometrele de asemenea înregistrează valoarea medie a energiei cinetice a moleculelor.

Deoarece caracteristicile moleculare nu sunt direct observabile, pentru a le corela cu mărimile macroscopice trebuie să construim, să alegem, un model al sistemului studiat şi să facem anumite ipoteze privind comportarea lui. Pe baza acestor ipoteze, în cadrul modelului considerat, se calculează unele caracteristici macroscopice, rezultatele fiind verificabile experimental. Dacă rezultatele calculelor concordă cu datele experimentale şi ne permit să prevedem şi alte fenomene neobservabile direct, aceasta înseamnă că modelul ales este bun. În caz contrar trebuie corectat sau chiar înlocuit.

6.1. Structura substanţei

La dezvoltarea teoriei cinetico - moleculare au contribuit în primul rând fizicienii R. Clausius (1822 - 1888), J.C. Maxwell (1831 - 1879) şi L. Boltzman (1844 - 1906), care au pus bazele teoriei cinetice a gazelor. Despre structura internă a atomilor şi moleculelor nu se ştiau prea multe lucruri şi

în consecință au fost necesare unele ipoteze simplificatoare, idealizând structura particulelor (sfere rigide) și neglijând interacțiunile. Succesul teoriei se datorează utilizării mecanicii clasice fundamentată de Newton și teoriei matematice a probabilităților, și nu modelului simplificat utilizat.

6.1.1. Particule constituente. Stări de agregare

Astăzi cunoștințele noastre despre atomi și molecule sunt mult mai complete. Atomii nu sunt particule elementare, indivizibile, dar, în cadrul fizicii moleculare nu vom lua în considerare decât cel mult fenomenele de disociere și în nici un caz procesele de ionizare, acestea necesitând energii mult mai mari. Pentru unele substanțe moleculele își păstrează identitatea în stare gazoasă, lichidă și solidă, iar pentru altele numai în starea gazoasă. La temperatura ordinară, hidrogenul este format din molecule biatomice, acestea păstrându-și identitatea și în starea lichidă, la temperaturi joase. Unele elemente metalice, cum este litiul, se prezintă sub formă moleculară numai în starea gazoasă, litiul metalic, în stare solidă, constând din ioni. La fel se prezintă și unele substanțe cu molecule compuse din atomi diferiți. Clorura de litiu gazoasă este moleculară, dar în stare lichidă, în soluție sau în stare solidă este formată din ioni. Moleculele organice își păstrează identitatea în toate stările de agregare.

Este aproape imposibil de dat o definiție riguroasă pentru cele trei stări de agregare, deoarece există corpurile cu structură neomogenă care sunt greu de încadrat într-o anumită regulă. Pentru caracterizarea calitativă a celor trei stări de agregare ne vom referi la compresibilitatea, rigiditatea și viscozitatea lor, corelând aceste caracteristici macroscopice cu structura lor moleculară.

Când o presiune dată, acționând asupra unei substanțe, produce o variație relativă de volum mai mare decât cea produsă când acționează asupra altei substanțe, se spune că prima substanță este mai compresibilă decât a doua.

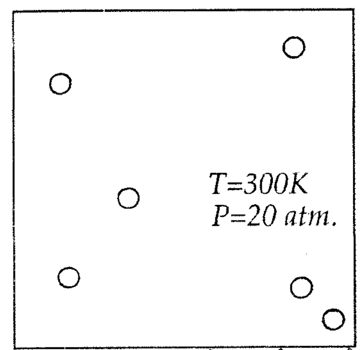
Rigiditatea este însușirea corpurilor de a se opune forțelor care tind să le schimbe forma, chiar dacă volumul lor rămâne constant, procesul desfășurându-se lent.

Viscozitatea este o măsură a rezistenței corpurilor la schimbarea formei lor în regim dinamic. Cu cât forța necesară pentru a mișca un corp solid printr-un fluid este mai mare, cu atât fluidul este mai vâscos.

Gazele au o densitate mică, sunt foarte compresibile, nu au rigiditate și sunt puțin vâscoase. Acestea se explică prin distanțele mari între molecule în raport cu dimensiunile lor, ceea ce face ca forțele de interacțiune moleculară să fie neglijabile.

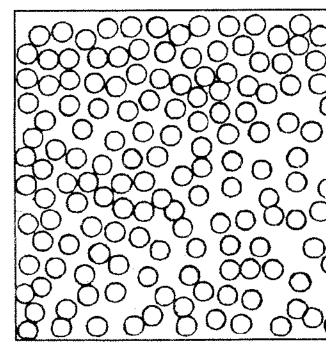
Lichidele au o densitate de aproximativ 10^3 ori mai mare decât gazele, în condiții normale de presiune și temperatură. Compresibilitatea

este mică, rigiditatea zero, dar viscozitatea este de ~ 10^2 ori mai mare decât a gazelor. Structura lichidelor, adică aranjarea moleculelor, este mai apropiată de a gazelor, deci dezordonată, cum se vede și din figurile 6.1. și 6.2. Viteza de mișcare a moleculelor este de același ordin de mărime ca în cazul gazelor, dar ciocnirile cu moleculele vecine explică viscozitatea ridicată. Continua nearanjare a moleculelor, deși sunt foarte apropiate una de alta, face ca rigiditatea lichidelor să fie zero.



V=20Å×20Å×20Å

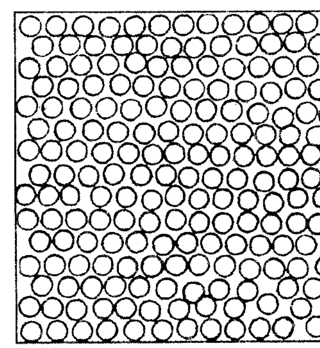
Fig. 6.1



V=20×20×3Å

Fig. 6.2

Solidele au aproximativ aceeași densitate și compresibilitate ca și lichidele, dar în plus sunt rigide. Solidele cristaline au atomii distribuiți într-o anumită ordine în rețeaua cristalină, pe când solidele amorfe au o structură asemănătoare cu a lichidelor, dar moleculele sunt mai puțin mobile. Privind tangențial figura 6.3 putem observa ordonarea moleculelor în solide comparativ cu starea lor dezordonată în lichide (Fig.6.2). Într-un solid, la aceeași temperatură cu un lichid, moleculele se mișcă cu aceeași viteză dacă au aceeași masă, dar mișcarea lor este limitată la vibrații în jurul poziției de echilibru.



V=20×20×3Å

Fig. 6.3

În toate considerentele de mai sus nu a intervenit factorul timp în aprecierea rigidității și viscozității. Se știe că ghețarii alpini curg încet, mișcarea lor observându-se într-o perioadă de câțiva ani. În ceea ce privește lichidele și gazele, forța lor de opoziție la mișcarea prin ele a unui corp solid depinde de viteza cu care se mișcă acel corp. Apa se comportă ca un solid dacă este lovită și nu spintecată, cum fac săritorii de la trambulină. Gazele

se opun cu o rezistenţă foarte mare solidelor care se mişcă cu viteze comparabile cu viteza sunetului, care este de acelaşi ordin de mărime cu viteza de agitaţie termică.

Aspectele calitative prezentate mai sus arată că studiul proprietăţilor corpurilor, în corelaţie cu structura lor moleculară, trebuie să înceapă cu studiul gazelor, starea de agregare cea mai simplă, pe care o vom aproxima prin ipoteze şi mai simplificatoare, utilizând modelul gazului ideal.

6.1.2. Mărimi şi unităţi atomice şi moleculare

Principala caracteristică a unui atom (sau moleculă) este masa lui. În unele probleme, cum ar fi studiul fenomenelor de ciocnire între două particule, luăm în considerare chiar masa particulelor, dar în altele ne putem limita la precizarea numărului de particule din sistem, adică a "cantităţii de substanţă" şi nu a masei sistemului.

Definiţia unităţii de cantitate de substanţă se face raportându-ne la masa celui mai răspândit izotop al carbonului, ${}^{12}_{6}C$ ales prin convenţie. Cea de a 14-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi (1971) a adoptat următoarea definiţie:

1) *Molul* este cantitatea de substanţă a unui sistem care conţine atâtea entităţi elementare câţi atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12; simbolul său este "mol"

2) Ori de câte ori se întrebuinţează molul, entităţile elementare trebuie specificate, ele putând fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupări specificate de asemenea particule.

3) Molul este unitate fundamentală a Sistemului Internaţional de Unităţi.

Din definiţie rezultă că un mol din orice substanţă conţine acelaşi număr de particule. Acest număr poartă numele lui Avogadro (1776 - 1856), şi se notează cu N_A, având valoarea $6{,}023.10^{23}$ mol^{-1}, ca rezultat al mai multor serii de măsurători. Pe de altă parte, măsurătorile au arătat că masa atomului de hidrogen m_H este aproximativ de 12 ori mai mică decât masa atomului de carbon 12, pe care s-o notăm cu m_C. Deci $m_H \approx \frac{m_C}{12}$ şi aceasta justifică alegerea masei de 0,012 kg pentru definirea molului. Dacă măsurăm masa atomilor (moleculelor) nu în kilograme (grame) ci în mase ale celui mai mic atom, atomul de hidrogen, vom obţine un şir de numere supraunitare reprezentând *masele relative* ale atomilor. De exemplu notând cu m_X masa atomului X, atunci masa relativă a atomului X, pe care o notăm cu m_{rX} se va exprima astfel

$$\frac{m_X}{m_H} \approx \frac{m_X}{\frac{m_C}{12}} = 12\frac{m_X}{m_C} = m_{rX}.$$

Aşadar putem defini masa atomică relativă prin numărul care arată de câte ori masa unui atom este mai mare decât a 12-a parte din masa atomului de carbon 12. Şi în mod analog se defineşte şi masa moleculară relativă.

Să notăm cu μ masa unui mol de substanţă; de exemplu, pentru carbon 12, μ_C = 0,012 kg = 12 g. Pe de altă parte, conform definiţiei molului $\mu_C = m_C \cdot N_A$, iar pentru o substanţă X, $\mu_X = m_X \cdot N_A$. Exprimând pe m_X prin masa atomică relativă rezultă

$$\mu_X = m_{rX}\frac{m_C}{12} \cdot N_A$$

Dar $m_C \cdot N_A = \mu_C$ = 12 g. Deci, exprimând masa molară (a unui mol) în grame rezultă $\mu_X = m_{rX}$ ceea ce permite o altă definiţie pentru unitatea de cantitate de substanţă.

Molul este cantitatea de substanţă a unui sistem omogen a cărui masă exprimată în grame este numeric egală cu masa moleculară (atomică) relativă a substanţei. Dacă masa se exprimă în kilograme se obţine unitatea numită kilomol, care conţine un număr de particule de o mie de ori mai mare decât molul.

În fizica atomică şi nucleară se utilizează o unitate de masă adecvată la scara acestor fenomene, numită unitate atomică de masă, cu simbolul "u", definită pe baza definiţiei dată molului. Unitatea atomică de masă este egală cu a 12-a parte din masa unui atom de carbon 12. Având în vedere că printr-un mol de carbon, adică în 0,012 kg, se află un număr de atomi egal cu numărul lui Avogadro, unitatea atomică de masă are valoarea

$$1\,u = \frac{1}{12}\,\frac{12\,g}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}66 \cdot 10^{-24} g = 1{,}66 \cdot 10^{-27} kg.$$

Volumul ocupat de un mol de substanţă, indiferent de starea de agregare în care se află, se numeşte volum molar, notat cu V_μ. Pentru starea gazoasă, Avogadro a enunţat legea care-i poartă numele afirmând că în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură un mol dintr-un gaz oarecare ocupă acelaşi volum. Am văzut în primul capitol (§1.2.4.) că în condiţii normale (T= 273,15 K şi P = 101325 N/m^2) volumul molar al gazului ideal are valoarea 22,42 dm^3/mol. Cunoscând această valoare este uşor să calculăm numărul de molecule din unitatea de volum (numărul lui Loschmidt) care este $2{,}6872.10^{25}$ m^{-3}.

Cantitatea de substanţă dintr-un sistem se poate exprima şi prin numărul de moli, ν, care este dat de raportul $\nu = M/\mu$ unde M este masa sistemului.

6.2. Formula fundamentală a teoriei cinetico-moleculare

Noţiunea de gaz ideal a fost introdusă în tratarea macroscopică pentru a desemna o stare limită a gazelor reale, când presiunea lor tinde la zero. A spune că un gaz este foarte rarefiat este echivalent cu a spune că volumul propriu al tuturor moleculelor este neglijabil faţă de volumul ocupat de gaz şi că interacţiunile moleculare sunt neglijabile, date fiind distanţele foarte mari între ele. Această stare a gazului este reprezentată prin modelul gazului ideal în care moleculele sunt considerate puncte materiale.

6.2.1. Ipoteze. Modele

Studiul cinetico - molecular al gazelor se bazează pe anumite ipoteze care conduc la elaborarea unui model. Cea mai importantă ipoteză se referă la structura moleculară a corpurilor. La aceasta se adaugă ipoteza că moleculele sunt într-o continuă mişcare.

A doua ipoteză se referă la interacţiunile moleculare, pe care le presupunem a fi guvernate de legile mecanicii clasice: legea conservării energiei şi legea conservării impulsului.

A treia este ipoteza haosului molecular. Dat fiind numărul mare de molecule, chiar şi în volume mici de gaz, şi presupunând că mişcarea lor este absolut întâmplătoare, putem utiliza metodele statistice de studiu.

Pe baza acestor ipoteze evaluarea cantitativă a unor proprietăţi ale unui gaz real este o problemă foarte complicată şi de aceea, pentru început, trebuie să idealizăm problema alegând un model simplificat. Cel mai simplu model ar fi un gaz ale cărui molecule sunt considerate puncte materiale caracterizate prin masă şi viteză şi care se mişcă fără a se ciocni între ele ci numai cu pereţii vasului. Ciocnirile sunt considerate perfect elastice. Evident că reducerea atomilor şi moleculelor la puncte materiale este o ipoteză nerealistă, dar vom vedea că chiar în aceste condiţii putem obţine unele rezultate în concordanţă cu experienţa: presiunea, ecuaţia de stare, căldura specifică pentru gazele monoatomice.

Pentru a obţine alte rezultate trebuie să complicăm modelul. În primul rând trebuie să admitem că moleculele au o anumită structură internă şi că există posibilitatea unor mişcări ale atomilor constituenţi. Aceasta permite explicarea căldurii specifice pentru gazele ale căror molecule sunt formate din mai mulţi atomi. Modelul se complică şi mai mult, admiţând că moleculele au dimensiuni (volum) şi se pot ciocni între ele. Astfel putem explica fenomenele de transport în gaze. Luând în considerare interacţiunile moleculare (nu numai ciocnirile), vom reuşi să stabilim ecuaţia de stare a gazelor reale, ecuaţie ce descrie mult mai complet comportarea gazului, dar numai a unui anumit gaz, nu a tuturor gazelor.

6.2.2. Presiunea gazului ideal

Să considerăm un gaz format din particule caracterizate numai prin masă şi viteză, având toate aceeaşi masă dar viteze diferite. Gazul este închis într-un cilindru cu piston de arie S şi având lungimea pe direcţia *Ox* egală cu l. (Fig.6.4). Presupunem că moleculele se mişcă dezordonat, fără vreo direcţie preferenţială. Pentru o moleculă de masă m şi viteză $\vec{v_1}$ care ciocneşte elastic peretele situat în planul *yOz*, componenta vitezei v_{1x} va deveni - v_{1x}, iar componentele pe celelalte axe vor rămâne neschimbate. În ipoteza că moleculele nu se ciocnesc între ele, viteza fiecărei molecule rămâne constantă ca valoare, schimbându-şi sensul în urma ciocnirii.

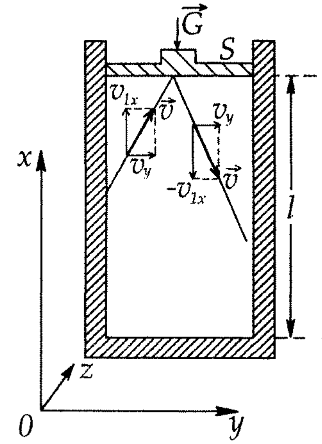


Fig. 6.4

Variaţia impulsului moleculei (componenta pe *Ox*) în urma ciocnirii este $\Delta P = -mv_{1x} - (+m_{1x}) = -2mv_{1x}$. Între două ciocniri consecutive cu acelaşi perete, o moleculă va parcurge distanţa 2l în timpul $\Delta t_1 = \frac{2l}{v_{1x}}$. Numărul de ciocniri ale moleculei cu peretele de arie S, în timpul $\Delta t_2 >> \Delta t_1$ este dat de raportul $\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \Delta t_2 \frac{v_{1x}}{2l}$. Variaţia totală a impulsului $(\Delta P)_t$, în urma ciocnirii cu peretele a unei singure molecule, în intervalul de timp Δt_2 este

$$(\Delta P)_z = 2mv_{1x}\Delta t_2 \frac{v_{1x}}{2l} = mv_{1x}^2 \frac{\Delta t_2}{l}.$$

Presupunem că în vas există N molecule având componentele vitezelor pe axa *Ox* notate cu v_{1x}, v_{2x}, ... v_{ix}, ... v_{Nx}. Pe baza ipotezei că moleculele nu interacţionează în nici un fel, urmând raţionamentul de mai sus pentru fiecare moleculă, vom afla contribuţia fiecăreia la variaţia impulsului ca rezultat al ciocnirilor, în timpul Δt_2. Pentru toate moleculele variaţia impulsului în timpul Δt_2 este

$$\sum_i (\Delta P)_t = \frac{m\Delta t_2}{l}(v_{1x}^2 + \ldots + v_{ix}^2 + \ldots + v_{Nx}^2).$$

Introducând *viteza pătratică medie a componentei pe direcţia x*, definită prin

$$\sqrt{\overline{v_x^2}} = \sqrt{\frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \ldots + v_{Nx}^2}{N}} \quad (6.1)$$

rezultă că variaţia totală a impulsului în timpul t_2 se poate scrie astfel

$$\Sigma(\Delta P)_t = \frac{m \cdot \Delta t_2}{l} \cdot N \cdot \overline{v_x^2}$$

Conform legii lui Newton, forţa cu care acţionează gazul asupra peretelui va fi dată de raportul

$$\frac{\Sigma(\Delta P)_t}{\Delta t_2} = F = \frac{m \cdot N}{l} \cdot \overline{v_x^2}.$$

Această forţă este rezultatul efectelor unui număr foarte mare de ciocniri ale moleculelor cu peretele şi se înregistrează macroscopic drept presiunea exercitată asupra peretelui de arie S orientat perpendicular pe direcţia Ox:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{m}{l \cdot S} \cdot N\overline{v_x^2}$$

Introducând volumul ocupat de cele N molecule, presiunea gazului capătă expresia

$$P = \frac{N}{V} \cdot m\overline{v_x^2} = n \cdot m \cdot \overline{v_x^2},$$

în care am notat cu n numărul de molecule din unitatea de volum. Am fi ajuns la aceeaşi expresie dacă ne-am fi oprit atenţia asupra peretelui perpendicular pe axa Oy sau Oz, ceea ce arată că mişcarea moleculelor este complet dezordonată, fără vreo direcţie preferenţială, exercitând aceeaşi presiune în toate direcţiile, în concordanţă cu datele experimentale. Ca urmare putem scrie egalitatea

(6.2) $$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}.$$

Având în vedere relaţiile evidente

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad \text{şi} \quad \overline{v^2} = \overline{(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

putem exprima presiunea funcţie de modulul vitezei, căci $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$

(6.3) $$P = \frac{1}{3}\frac{N}{V} m\overline{v^2}.$$

Această relaţie este cunoscută ca formula fundamentală a teoriei cinetice a gazelor.

6.2.3. Ecuaţia de stare a gazului ideal

Teoria cinetico-moleculară ne-a condus la formula fundamentală, din care rezultă

$$PV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2},$$

dar produsul PV este dat şi de ecuaţia de stare a gazului ideal stabilită pe baza datelor experimentale

$$PV = \nu RT.$$

Pentru aceeaşi cantitate de gaz, la aceeaşi presiune şi acelaşi volum, cele două relaţii trebuie să fie identice, deci

$$\frac{1}{3}Nm\overline{v^2} = \nu RT.$$

De aici rezultă că între viteza pătratică medie a moleculelor şi temperatura gazului există o relaţie bine determinată. Cum masa unei molecule diferă de la un gaz la altul, este mai semnificativ să stabilim o legătură între energia cinetică medie a unei molecule şi temperatură

$$\frac{2}{3}N\frac{m\overline{v^2}}{2} = \nu RT$$

şi introducând numărul lui Avogadro $N_A = \frac{N}{V}$ obţinem relaţia cunoscută

(6.4) $$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT$$

în care intervine constanta lui Boltzmann, definită prin

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8314\,J \cdot K^{-1}kmol^{-1}}{6,023 \cdot 10^{26}kmol^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23}J \cdot K^{-1}.$$

Din cele de mai sus rezultă că dacă am putea stabili pe altă cale relaţia dintre energia cinetică medie a unei molecule şi temperatura gazului atunci am putea deduce ecuaţia de stare a gazului ideal din formula fundamentală a teoriei cinetice. Unele argumente în sprijinul existenţei unei relaţii de proporţionalitate între energia cinetică medie şi temperatură sunt prezentate în cele ce urmează.

6.2.4. Viteza termică. Experimentul lui Stern

Relaţia între energia cinetică medie a unei molecule E_c şi temperatura gazului, T,

(6.5) $$E_c = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}kT$$

permite estimarea valorii vitezei pătratice medii a moleculelor gazului, utilizând date experimentale macroscopice. Din (6.5) rezultă:

(6.6) $$V_{Termic\breve{a}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Cunoscând pe R,T şi μ putem calcula valoarea vitezei pătratice medii.

Făcând o comparaţie între relaţia (6.6) şi relaţia $V_s = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$ (vezi 3.68) constatăm că viteza de agitaţie termică a moleculelor este de acelaşi ordin de mărime cu viteza de propagare a sunetului în gazul respectiv la aceeaşi temperatură. Calculele efectuate pentru T = 273 K şi masa

moleculară variind între 2 și 200, de la elementele cele mai ușoare la cele mai grele, arată că aceste viteze medii au valori între 10^2 și 10^3 m/s, independent de starea de agregare a substanței. Pe de altă parte undele sonore nu sunt altceva decât o mișcare ordonată a moleculelor, însoțite de o propagare a energiei și impulsului. Mișcarea ordonată este suprapusă mișcării de agitație termică existentă în gaz, lichid sau solid. Viteza de propagare a sunetului este comparabilă cu viteza pătratică medie evaluată mai sus. De exemplu, în aer viteza medie la 300 K este de 470 m/s, iar viteza sunetului 350 m/s. În cupru, la aceeași temperatură, viteza medie este de 316 m/s, iar viteza undelor elastice longitudinale este de 456 m/s și a celor transversale este de 225 m/s. Aceasta constituie o confirmare indirectă a teoriei cinetico-moleculare valabile pentru toate substanțele indiferent de starea lor de agregare.

Măsurarea directă a vitezei de agitație termică a moleculelor este o problemă de cea mai mare importanță pentru verificarea valabilității teoriei cinetico-moleculare. Primul experiment reușit în acest sens (1920) este cel al lui Otto Stern (1888-1970) în care se măsoară vitezele atomilor de argint evaporat în vid.

Evaporarea unui metal în vid duce la formarea unui gaz din atomi metalici, care se comportă ca moleculele oricărui gaz. În plus prezintă avantajul că, pe un perete rece, atomii metalici condensează și astfel pot fi captați, iar masa (și numărul) lor poate fi evaluată cu precizie. Dacă presiunea gazului este suficient de redusă, distanța parcursă de un atom între două ciocniri succesive, adică drumul liber, poate deveni mai mare decât dimensiunile vasului; deci atomii ciocnesc numai pereții vasului. La o presiune de aproximativ 10^{-4} torr, drumul liber mediu este 50 cm. În aceste condiții se pot obține fascicule de atomi care au vitezele corespunzătoare temperaturii la care sunt evaporați.

Stern a utilizat următorul dispozitiv pentru obținerea unui fascicul de atomi de argint. Un fir de platină F, acoperit cu un strat de argint este fixat pe axul cilindrului E concentric cu cilindrul C. Între cilindrul E și cilindrul C se întreține o presiune de 10^{-5} - 10^{-4} torr. Prin trecerea unui curent electric, firul de platină este încălzit și argintul se evaporă împrăștiindu-se în toate direcțiile în interiorul cilindrului E. În peretele cilindrului E există un orificiu B cu diametrul de aproximativ 0,2 mm. Atomii de argint care străbat acest orificiu formează un fascicul liniar care ajunge pe cilindrul C, formând o pată metalică în D.

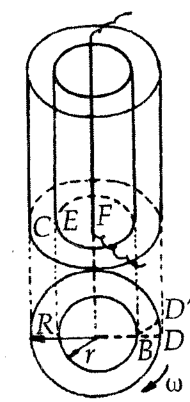


Fig. 6.5

Dacă întregul sistem (cilindrii E și C) este rotit în jurul axei cu viteza unghiulară ω (aproximativ 200 rot/min) se constată că pata metalică formată prin

condensarea vaporilor de argint nu se mai formează în D ci în D'. Adică, în timp ce atomii parcurg distanța BD, cilindrul C se rotește cu arcul DD'. Viteza liniară a cilindrului fiind $v_0 = \omega \cdot R$, rezultă $DD' = v_0 \cdot t$ iar $BD = v \cdot t$, în care v este viteza medie a atomilor de argint. Luăm în considerare o viteză medie (corect ar fi viteza cea mai probabilă) deoarece atomii de argint au viteze diferite. Acest lucru se vede și prin faptul că pata metalică din D' este alungită în direcția mișcării și nu are marginile nete ca aceea din D, obținută în stare de repaus.

Eliminând timpul din cele două relații obținem:

$$v = \frac{BD}{DD'}\omega \cdot R = \frac{R-r}{DD'}\omega \cdot R. \qquad (6.7)$$

Cunoscând razele celor doi cilindri, viteza unghiulară de rotație și distanța DD' între centrele petelor metalice (una obținută în repaus și una în mișcare) se poate calcula viteza medie a atomilor de argint. Menținând temperatura firului de platină la 1200° C s-a găsit că viteza atomilor de argint este cuprinsă între 560 și 640 m/s, interval în care este cuprinsă și valoarea vitezei termice la această temperatură, $\sqrt{\overline{v^2}}$ = 584 m/s. Experiențe efectuate la diferite temperaturi ale firului de platină au arătat că între viteza termică și $\sqrt{T}$ există o relație de proporționalitate.

6.2.5. Semnificația cinetică a echilibrului termic și a legilor gazului ideal

Am văzut că din punct de vedere macroscopic două sisteme sunt în echilibru termodinamic dacă parametrii de stare intensivi, presiunea P și temperatura T au aceleași valori, peste tot, în ambele sisteme. Cunoscând semnificația cinetică a presiunii, exprimată prin ecuația fundamentală a teoriei cinetice, să analizăm din punct de vedere cinetico-molecular procesul de stabilire a echilibrului termic, pentru a vedea care este semnificația cinetică a egalizării temperaturilor celor două sisteme.

Să considerăm două gaze diferite, într-un cilindru și separate printr-un piston foarte ușor care se poate deplasa fără frecare. Presiunea primului gaz este $P_1 = \frac{2}{3}n_1\frac{m_1\overline{v_1^2}}{2}$ iar presiunea celui de al doilea este $P_2 = \frac{2}{3}n_2\frac{m_2\overline{v_2^2}}{2}$. Dacă cele două presiuni nu sunt egale, pistonul despărțitor se va deplasa până când se va realiza egalitatea lor prin variația volumelor celor două compartimente.

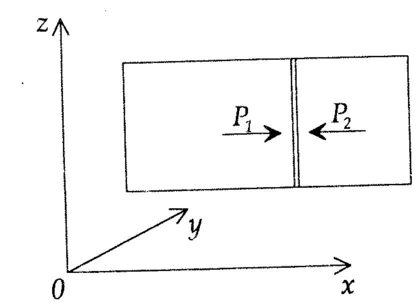


Fig. 6.6

Dacă şi temperaturile sunt diferite, de exemplu, $T_1 > T_2$, atunci începe un proces de egalizare a temperaturilor, gazul mai rece se va încălzi şi ca urmare se va dilata deplasând pistonul separator până ce se va realiza $P_1 = P_2$ şi $T_1 = T_2$. Încălzirea unui gaz şi răcirea celuilalt se realizează în urma schimbului de energie care are loc. Cum energia internă a unui gaz ideal este formată numai din energie cinetică, rezultă că cele două gaze schimbă între ele energie cinetică prin intermediul pistonului separator.

Viteza cu care se face schimbul de căldură depinde de natura materialului şi de dimensiunile pistonului separator, dar rezultatul final este independent de aceste caracteristici. De aceea, putem idealiza problema considerând pistonul format dintr-o foaie subţire şi perfect lucioasă (netedă) cu care moleculele gazului suferă ciocniri perfect elastice. Numărul ciocnirilor dintr-o parte şi din cealaltă a pistonului, în medie se echilibrează, dar forţele ce acţionează asupra pistonului în urma ciocnirilor nu se echilibrează în orice moment. Ca urmare, pistonul va executa o mişcare de vibraţie dezordonată pe direcţia paralelă cu axa cilindrului. În aceste condiţii idealizate presupunem că pistonul este lovit dintr-o parte şi din cealaltă, doar de câte o singură moleculă. Dacă gazul este destul de rarefiat ciocnirea simultană a două molecule cu peretele este un eveniment atât de rar încât poate fi neglijat.

Să considerăm o moleculă din primul gaz care ciocneşte pistonul. Înainte de ciocnire molecula are viteza V_{1x} iar pistonul de masă M are viteza u. După ciocnire, vitezele devin v'_{1x} şi u'. Pistonul se poate mişca numai pe direcţia x, iar moleculele se mişcă haotic, însă numai componenta pe direcţia x a vitezelor intervine în considerentele noastre. Moleculele care se deplasează paralel cu suprafaţa pistonului nu contribuie la procesul de schimb de căldură deci nici componentele v_y şi v_z ale unei molecule care loveşte pistonul cu un anumit unghi, nu contribuie la schimbul de căldură.

Ciocnirea fiind perfect elastică, legile de conservare a impulsului şi a energiei ne dau

$$m_1v_{1x} + Mu = m_1v'_{1x} + Mu'$$

(6.8) $$\frac{m_1v_{1x}^2}{2} + \frac{Mu^2}{2} = \frac{m_1v'^2_{1x}}{2} + \frac{Mu'^2}{2}.$$

Din prima ecuaţie obţinem

$$Mu' = m_1(v_{1x} - v'_{1x}) + Mu \quad \text{sau}$$

$$M^2u'^2 = m_1^2(v_{1x} - v'_{1x})^2 + 2m_1M(v_{1x} - v'_{1x})u + M^2u^2$$

şi înlocuind în a doua, după câteva transformări avem

$$v'_{1x} = \frac{2Mu - (M - m_1)v_{1x}}{M + m_1}$$

şi energia cinetică a moleculei după ciocnire este

(6.9) $$\frac{m_1}{2}v'^2_{1x} = \frac{m_1}{2}\cdot\frac{4M^2u^2 - 4M(M - m_1)uv_{1x} + (M - m_1)^2v_{1x}^2}{(M + m_1)^2}.$$

O astfel de relaţie se poate scrie pentru fiecare moleculă a gazului care loveşte pistonul. Dacă până la atingerea echilibrului termic macroscopic se efectuează N ciocniri vom scrie N relaţii şi suma lor împărţită la N ne va da valoarea medie a energiei cinetice a moleculelor după ciocnire. Observăm că, în condiţiile de echilibru, valoarea medie a vitezei pistonului este zero, deoarece el efectuează oscilaţii în jurul poziţiei de echilibru. Deci $\overline{u\cdot v_{1x}} =$ şi rezultă:

(6.10) $$\frac{m_1}{2}\overline{v'^2_{1x}} = \frac{m_1}{2}\frac{4M^2\overline{u^2} + (M - m_1)^2\overline{v_{1x}^2}}{(M + m_1)^2}.$$

Odată stins echilibrul termic înseamnă că nu mai are loc schimb de căldură între cele două gaze. Dacă nu are loc un schimb de căldură înseamnă că energia lor internă rămâne aceeaşi. Cum energia internă a gazului este formată numai din energie cinetică de translaţie, la echilibru, aceasta va fi aceeaşi înainte şi după ciocnire cu pistonul.

Deci

$$\frac{m_1}{2}\overline{v'^2_{1x}} = \frac{m_1}{2}\overline{v_{1x}^2}$$

sau

$$\overline{v_{1x}^2} = \frac{4M^2\overline{u^2} + (M - m_1)^2\overline{v_{1x}^2}}{(M + m_1)^2}.$$

$$(M + m_1)^2\overline{v_{1x}^2} = (M - m_1)^2\overline{v_{1x}^2} + 4M^2\overline{u^2}$$

$$4Mm_1\overline{v_{1x}^2} = 4M^2\overline{u^2}$$

de unde

(6.11) $$\frac{m_1\overline{v_{1x}^2}}{2} = \frac{M\overline{u^2}}{2}.$$

Calculul de mai sus se poate face şi pentru gazul al doilea şi se obţine

(6.12) $$\frac{m_2\overline{v_{2x}^2}}{2} = \frac{M\overline{u^2}}{2},$$

ceea ce duce la concluzia că la echilibru termic, când cele două gaze au aceeaşi temperatură

$$\frac{m_1\overline{v_{1x}^2}}{2} = \frac{m_1\overline{v_{2x}^2}}{2}.$$

Un calcul analog se poate face şi pentru direcţiile Oy şi Oz obţinând egalităţile

$$\frac{m_1\overline{v_{1y}^2}}{2} = \frac{m_2\overline{v_{1y}^2}}{2} \quad \text{şi} \quad \frac{m_1\overline{v_{1z}^2}}{2} = \frac{m_2\overline{v_{2z}^2}}{2}$$

Sumând membru cu membru cele trei egalităţi obţinem

$$\frac{1}{2}m_1\overline{v_1^2}=\frac{1}{2}m_2\overline{v_2^2} \tag{6.13}$$

Deci în stare de echilibru termic, energia cinetică medie de translaţie a unei molecule este aceeaşi pentru toate moleculele independent de masa lor şi de structura lor internă.

Aceste rezultate constituie încă o confirmare a valabilităţii relaţiei între energia cinetică medie şi temperatură. Relaţia demonstrează că energia cinetică medie corespunzătoare mişcării de translaţie nu depinde numai de masa particulei şi este aceeaşi chiar şi pentru corpuri macroscopice (pistonul separator) care se află în echilibru termic cu gazul sau alt sistem cu care este în contact. Stabilirea echilibrului termic se face printr-un schimb de energie cinetică, până când toate moleculele sau grupările de molecule au aceeaşi energie cinetică medie corespunzătoare mişcării de translaţie (de agitaţie termică).

Cele afirmate mai sus au fost dovedite şi prin explicaţia cinetico-moleculară dată mişcării browniene. Firicelele de polen care se mişcă haotic în lichid sunt particule macroscopice în raport cu moleculele, dar energia lor cinetică medie este aceeaşi cu a moleculelor lichidului în care se află. Teoria fenomenului bazată pe aceste ipoteze a fost confirmată de experienţele lui J. Perrin. Dând presiunii şi temperaturii o interpretare cinetică s-a putut stabili ecuaţia de stare a gazului ideal cu toate consecinţele ce decurg din ea. În plus, pe baza ecuaţiei fundamentale a teoriei cinetice se explică şi alte legi ale gazelor.

a) Legea lui Avogadro, care afirmă că în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură în volume egale de gaze diferite există acelaşi număr de molecule, rezultă din relaţia (6.3) scrisă pentru două gaze diferite

$$\begin{aligned} PV_1 &= \frac{2}{3}N_1\frac{m_1\overline{v_1^2}}{2}=N_1kT \\ PV_2 &= \frac{2}{3}N_2\frac{m_2\overline{v_2^2}}{2}=N_2kT \end{aligned} \tag{6.14}$$

Dacă $V_1 = V_2$ rezultă şi $N_1 = N_2$.

b) Legea presiunilor parţiale, a lui Dalton, rezultă din egalitatea energiei cinetice a două sau mai multe gaze aflate la aceeaşi temperatură

$$P_1=\frac{2}{3}\frac{N_1}{V}\frac{m_1\overline{v_1^2}}{2} \quad ; \quad P_2=\frac{2}{3}\frac{N_2}{V}\frac{m_2\overline{v_2^2}}{2} \quad ; \quad P_3=\frac{2}{3}\frac{N_3}{V}\frac{m_3\overline{v_3^2}}{2}.$$

Suma presiunilor parţiale ne conduce la expresia presiunii totale de aceeaşi formă

$$P=P_1+P_2+P_3=\frac{2}{3}\frac{1}{V}E_0(N_1+N_2+N_3) \text{ sau}$$

$$P=\frac{2}{3}\frac{N}{V}E_0 \tag{6.15}$$

unde $N=N_1+N_2+N_3$ şi $E_0=\frac{m_1\overline{v_1^2}}{2}=\frac{m_2\overline{v_2^2}}{2}=\frac{m_3\overline{v_3^2}}{2}$.

Urmărind cu consecvenţă aplicarea ecuaţiei fundamentale a teoriei cinetico-moleculare, în cadrul modelului propus putem stabili şi alte legi macroscopice ale gazelor ideale, cunoscute direct din experienţă sau deduse din legile generale ale termodinamicii. De exemplu putem deduce ecuaţia lui Poisson care explică variaţia temperaturii gazului ideal supus unei transformări adiabatice.

6.3. Gazul ideal sub acţiunea unui câmp de forţe

Formula fundamentală a teoriei cinetice a gazelor, care ne dă expresia presiunii, a fost stabilită în absenţa acţiunii vreunei forţe exterioare asupra moleculelor gazului. Prezenţa câmpului gravitaţional, de exemplu, face ca gazul din partea inferioară a vasului să fie supus acţiunii greutăţii gazului din partea superioară şi ca urmare presiunea gazului să fie diferită în puncte situate la diferite înălţimi. Acelaşi lucru se produce şi sub acţiunea unor forţe de altă natură.

6.3.1. Distribuţia barometrică. Factorul lui Boltzmann

În cele ce urmează, pentru a stabili legea de variaţie a presiunii cu altitudinea, vom considera o coloană verticală de gaz ideal în echilibru termodinamic la temperatura T şi supus acţiunii unui câmp potenţial de forţe externe. Energia totală a unei molecule este dată de suma între energia ei cinetică şi cea potenţială

$$E=E_c+E_p=\frac{mv^2}{2}+mgh. \tag{6.16}$$

Asupra fiecărei molecule acţionează forţa $\vec{F}=-\text{grad}\,E_p$. În condiţii de echilibru termodinamic forţele potenţiale, care acţionează asupra unui volum de gaz, sunt echilibrate de forţele de presiune care se exercită asupra pereţilor acestui volum. Pe direcţia z, asupra moleculelor din volumul elementar $dx\cdot dy\cdot dz$ acţionează forţa $dF_{1z}=-n\cdot dxdydz\frac{\partial E_p}{\partial z}$ în care

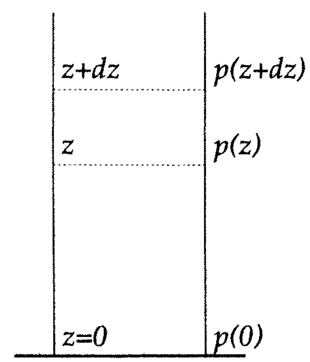


Fig. 6.7

n este numărul de molecule din unitatea de volum (concentraţia). Dar, având în vedere că la o creştere a înălţimii cu dz corespunde o scădere a presiunii cu dp, în virtutea relaţiei $p(z, dz) = p(z) - \frac{\partial p}{\partial z} \cdot dz$, diferenţa de presiune asupra feţelor cubului elementar, perpendiculare pe direcţia z şi situate la distanţa dz este $-\frac{\partial p}{\partial z} dz$. Ca urmare va apare o forţă ce acţionează asupra cubului elementar pe direcţia axei z

(6.17) $$dF_{2z} = -\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) dz \cdot dxdy.$$

La echilibru suma forţelor trebuie să fie zero, deci $dF_{1z} + dF_{2z} = 0$, sau

(6.18) $$-n\left(\frac{\partial E_p}{\partial z}\right)dz - \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)dz = 0$$

şi în final

(6.19) $$\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)dz = -n\left(\frac{\partial E_p}{\partial z}\right)dz.$$

Relaţii asemănătoare se pot scrie şi pe celelalte două direcţii, x şi y, care adunate membru cu membru conduc la

(6.20) $$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)dz = -n\left[\left(\frac{\partial E_p}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial E_p}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial E_p}{\partial z}\right)dz\right].$$

Adică $dp(x,y,z) = -n\ dE_p(x,y,z)$, unde am notat cu dp şi dE_p diferenţialele totale ale presiunii şi energiei potenţiale. Cu ajutorul relaţiei $p = n\ kT$ sau $dp = kTdn$ obţinem

$$\frac{dp}{p} = -\frac{ndE_p}{nkT}$$

sau

(6.21) $$\frac{dn}{n} = -\frac{dE_p}{kT}.$$

Integrând această relaţie între punctele de coordonate (x_0, y_0, z_0) şi (x,y,z), pe o direcţie oarecare, obţinem

(6.22) $$n(x, y, z) = n(x_0, y_0, z_0)e^{-[E_p(x,y,z) - E_p(x_0,y_0,z_0)]/kT}$$

Considerând că în punctul de coordonate (x_0, y_0, z_0) energia potenţială este zero, rezultă *formula lui Boltzmann*

(6.23) $$n = n_0 \cdot e^{-E_p/kT}$$

în care am notat: $n(x_0,y_0,z_0) = n_0$, $n(x,y,z) = n$ şi $E_p(x,y,z) = E_p$. Cu această relaţie putem calcula fracţiunea n/n_0 de molecule, în echilibru termic la temperatura T, care au energia potenţială E_p.

În cazul când nu cunoaştem concentraţia moleculelor în nici un punct din sistem, dar cunoaştem numărul total de molecule N, atunci formula lui Boltzmann se scrie astfel

(6.24) $$n(x, y, z) = A \cdot e^{-E_p(x,y,z)/kT}$$

iar constanta A se determină din condiţia de normare (vezi § 7.2.4), adică prin integrarea expresiei n(x,y,z)·dxdydz pe întreg volumul sistemului trebuie să obţinem numărul total de molecule

$$\int_v n(x, y, z)dx \cdot dy \cdot dz = N = \int_v A \cdot e^{-E_p/kT} \cdot dx \cdot dy \cdot dz$$

De unde

(6.25) $$A = \frac{N}{\int_v e^{-E_p(x,y,z)/kT} \cdot dx \cdot dy \cdot dz}$$

iar

(6.26) $$n(x, y, z) = \frac{N e^{-E_p/kT}}{\int_v e^{-E_p/kT} \cdot dx \cdot dy \cdot dz}$$

În cazul când gazul ideal este supus unui câmp gravitaţional omogen caracterizat prin acceleraţia g, energia potenţială a unei molecule devine mgz, iar formula lui Boltzmann se scrie

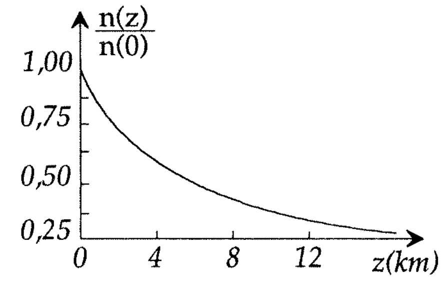


Fig. 6.8

(6.27) $$n = n_0 \cdot e^{-mgz/kT}.$$

Aceasta ne permite să calculăm concentraţia moleculelor la diferite înălţimi z în coloana de gaz ideal în echilibru termic la temperatura T.

Înmulţind ambii membri ai egalităţii (6.27) cu produsul kT obţinem formula barometrică

(6.28) $$p = p_0\, e^{-mgz/kT} = p_0 \cdot e^{-\mu gz/RT}$$

cu care putem calcula presiunea gazului la diferite înălţimi z. Distribuţia Boltzmann, prezentată în figura 6.8 este rezultatul acţiunii a doi factori: energia potenţială şi energia cinetică a moleculelor. Acest lucru se înţelege foarte bine dacă ne referim la cazurile limită: când energia cinetică este zero şi când energia potenţială este zero. În primul caz, anularea energiei cinetice, la T=0 K, înseamnă anularea exponenţialei din relaţia (6.27) ceea ce ne spune că nici o moleculă nu se află la o înălţime z > 0, toate fiind la

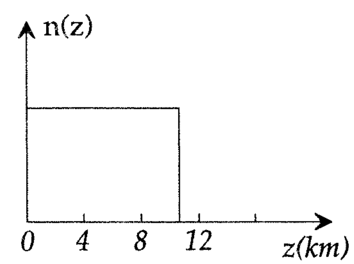


Fig. 6.9

înălţimea z = 0. În cazul al doilea, anularea energiei potenţiale este echivalentă cu a considera g = 0, deci la orice înălţime moleculele au energia potenţială egală cu zero. Probabilitatea de a găsi o moleculă într-un anumit volum elementar este aceeaşi în tot volumul şi funcţia n(z) este o constantă. Schimbarea distribuţiei Boltzmann în distribuţia uniformă din figura 6.9 (pentru un gaz în echilibru termic, având volumul V) s-a produs prin reducerea la unitate a factorului lui Boltzmann.

Factorul lui Boltzmann are o valabilitate mult mai generală, nu numai în cazul moleculelor distribuite în câmp gravitaţional. Dacă în locul unei molecule dintr-un gaz în echilibru termic vom considera un subsistem (o particulă macroscopică formată din mai multe molecule) în echilibru termic cu un sistem cu care se află în contact, vom ajunge la acelaşi rezultat. Exemplul cel mai cunoscut este fenomenul de mişcare browniană în care particulele de polen sau din alt material, sunt grupări relativ mari de molecule în echilibru termic cu lichidul în care se află. Dacă acest sistem este supus unui câmp gravitaţional, particulele în suspensie se distribuie în înălţime conform legii de distribuţie a lui Boltzmann. Verificarea a fost făcută de J. Perrin, care a reuşit să măsoare pe această cale numărul lui Avogadro, obţinând valori concordante cu cele obţinute pe alte căi.

Distribuţia Boltzmann conduce la concluzia că moleculele unui gaz în echilibru termic nu pot avea toate aceeaşi viteză. De fapt noi am făcut această ipoteză când am introdus viteza pătratică medie. Să presupunem că o coloană de gaz ideal, ale cărui molecule nu se ciocnesc între ele, se află în echilibru termic la temperatura T şi este supusă acţiunii unui câmp gravitaţional caracterizat prin acceleraţia g. Prin ciocnire cu suprafaţa de la baza coloanei, moleculele capătă o viteză cu componenta v_z orientată pe verticală în sus. Valoarea ei este $\frac{mv_z^2}{2} = \frac{kT}{2}$ în care T este temperatura suprafeţei cu care s-au ciocnit, iar v_z are aceeaşi valoare pentru toate moleculele. În această ipoteză moleculele se vor ridica până la înălţimea z_{max} dat de egalitatea $mgz_{max} = \frac{mv_z^2}{2}$ de unde rezultă

(6.29) $$z_{max} = \frac{v_z^2}{2g} = \frac{kT}{2mg} = \frac{RT}{2\mu g}.$$

Considerând T = 300 K şi μ = 30 obţinem $z_{max} \approx 4{,}1$ km, adică la înălţimi mai mari de 4,1 km nu ar exista molecule. Concluzia este contrazisă de experienţă. Dacă toate moleculele ar avea aceeaşi componentă v_z a vitezei după ciocnirea cu baza coloanei, pe măsură ce se ridică, energia lor cinetică se transformă în energie potenţială şi ca urmare temperatura gazului ar trebui să scadă cu aproximativ 75 K/km atingând temperatura 0 K la 4,1 km. Şi această concluzie este greşită, fiind în contradicţie cu ipoteza echilibrului termic. Contradicţiile dispar dacă admitem că moleculele au viteze diferite, cele mai rapide ajungând la înălţimi mai mari.

O metodă de stabilire a legii de distribuţie a moleculelor după viteze va fi prezentată în paragrafele următoare. Pentru aceasta este suficient să punem condiţia ca, la temperatură constantă, distribuţia vitezelor să fie astfel încât la orice înălţime moleculele să aibă aceeaşi viteză pătratică medie. Ipoteza iniţială privind lipsa ciocnirilor între molecule nu schimbă cu nimic valabilitatea concluziilor noastre. Prin ciocnirea moleculelor se realizează doar un schimb de impuls, dar nu se schimbă distribuţia vitezelor. De asemenea, introducerea componentelor v_x şi v_y ale vitezelor nu modifică cu nimic situaţia deoarece, aşa cum a presupus Maxwell, distribuţia moleculelor după o componentă a vitezelor este independentă de distribuţia după celelalte componente. Boltzmann a confirmat corectitudinea rezultatelor obţinute de Maxwell pe baza acestei ipoteze.

6.3.2. Confirmarea experimentală a distribuţiei Boltzmann. Experimentele lui J. Perrin

Între anii 1908-1911, J. Perrin (1870-1942) a efectuat un şir de experienţe pentru măsurarea numărului lui Avogadro (sau a constantei lui Boltzmann) bazându-se pe relaţia lui Boltzmann (6.27) care exprimă variaţia cu înălţimea numărului de particule din unitatea de volum a unui gaz în echilibru termodinamic şi supus unui câmp gravitaţional constant şi uniform. Măsurătorile nu se pot efectua asupra unei coloane de aer atmosferic deoarece nu este în echilibru termic şi în plus nu se pot număra moleculele din unitatea de volum.

Perrin a observat că particulele mici, dar observabile la microscop, cu densitatea puţin diferită de a lichidului în care sunt în suspensie, pe lângă faptul că execută mişcarea browniană ele se distribuie în înălţime în acelaşi mod ca şi moleculele unui gaz, deci după o lege de forma (6.27). Pentru a verifica şi cantitativ această observaţie, Perrin a preparat emulsii (două lichide nemiscibile dintre care unul formează picături în celălalt), conţinând particule aproape sferice şi de dimensiuni aproape identice.

Asupra particulelor în emulsie acţionează, ca şi asupra moleculelor gazului, pe de o parte agitaţia termică, iar pe de altă parte forţa gravitaţională. În plus apare forţa arhimedică opusă forţei gravitaţionale. Dacă masa particulei este *m* şi densitatea substanţei din care provine (gumgut sau mastic) este ρ, iar densitatea lichidului, respectiv a apei este ρ_a, forţa care acţionează asupra particulei este

(6.30) $$mg - m_a g = mg\left(1 - \frac{m_a}{m}\right) = mg\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho}\right).$$

Deci formula lui Boltzmann devine

(6.31) $$n(z) = n(0) \cdot \exp\left[-\frac{mg\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho}\right)z}{KT}\right]$$

Cu toate că acţionează şi o forţă arhimedică, particulele în suspensie se vor distribui în înălţime pe o distanţă foarte mică (zecimi de milimetri) doarece au masa relativ mare şi densitatea mai mare decât a lichidului în care se află. Pentru a determina numărul de particule la diferite înălţimi, Perrin a introdus emulsia într-o cuvă cu înălţimea de ordinul zecimilor de milimetru şi cu un microscop cu profunzimea mică (care permite observarea clară a obiectelor situate într-un strat foarte îngust, câţiva microni, perpendicular pe direcţia de observare) a numărat particule din câmpul vizual al microscopului la diferite înălţimi, determinate chiar de şurubul micrometric al microscopului. Măsurarea densităţii lichidului (a apei) şi a temperaturii T nu constituie probleme dificile, încât dacă am cunoaşte masa particulei şi densitatea ei am putea calcula constanta lui Boltzmann din rel. (6.31), după ce am numărat pe n (z) la două înălţimi z_1 şi z_2 separate prin distanţa cunoscută $z = z_2 - z_1$

$$\text{(6.32)} \qquad \frac{n(z_1)}{n(z_2)} = \exp\left[-\frac{mg\left(1-\frac{\rho_a}{\rho}\right)}{kT}(z_1 - z_2)\right].$$

Pentru a determina densitatea şi masa particulelor în suspensie, Perrin a utilizat mai multe metode, comparând rezultatele. Densitatea particulelor poate fi măsurată prin măsurarea densităţii substanţei din care sunt constituite, dar Perrin a măsurat-o şi făcând unele măsurători chiar asupra emulsiei studiate. A determinat masa unui volum bine delimitat de emulsie şi apoi evaporând apa a evaluat, prin cântărire, masa tuturor particulelor din acel volum de emulsie şi astfel a reuşit să determine densitatea particulelor.

Determinarea volumului (a razei) particulelor considerate sferice a constituit de asemenea o problemă dificilă. În primul rând, pentru a obţine particule cu aceleaşi dimensiuni, Perrin a preparat mari cantităţi de emulsie din care prin centrifugare a separat o cantitate foarte mică (câteva picături) în care s-a asigurat că particulele au aceleaşi dimensiuni. Diametrul particulelor poate fi apreciat şi prin observarea la microscop a unui şir liniar de particule a cărui lungime măsurată la microscop, se împarte la numărul moleculelor din şir. Altă metodă se bazează pe faptul că o particulă sferică, în emulsie, cade cu o viteză constantă v, din cauza viscozităţii lichidului. O sferă de rază r, căzând cu viteza v într-un lichid al cărui coeficient de viscozitate este η este supusă unei forţe de frecare opusă mişcării şi dată de relaţia lui Stokes:

$$\text{(6.33)} \qquad F_f = 6\pi\eta \cdot r \cdot v.$$

Asupra sferei mai acţionează şi greutatea G minus forţa arhimedică F_a, rezultanta fiind dirijată în jos:

$$\text{(6.34)} \qquad \frac{4\pi r^3}{3}\rho g - \frac{4\pi r^3}{3}\rho_a g - 6\pi\eta r v = 0.$$

Forţa de frecare creşte mereu pe măsură ce creşte viteza v a particulei sferice şi îi frânează mişcarea până când rezultanta tuturor forţelor ce acţionează asupra particulei se anulează, iar particula cade cu viteza constantă v.

$$\text{(6.35)} \qquad v = \frac{2r^2 g(\rho - \rho_a)}{g\eta}.$$

Măsurând viteza de cădere a particulei sferice, Perrin a reuşit să determine raza particulei

$$\text{(6.36)} \qquad r = \sqrt{\frac{g\eta v}{2g(\rho - \rho_a)}}$$

Astfel s-a calculat masa particulei şi din relaţia (6.32) valoarea constantei lui Boltzmann

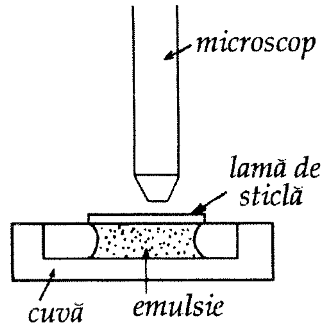


Fig.6.10

$$\text{(6.37)} \qquad k = \frac{m\left(1-\frac{\rho_a}{\rho}\right)g(z_2 - z_1)}{T[\ln n(z_1) - \ln n(z_2)]},$$

iar cu ajutorul constantei universale a gazelor R, se calculează numărul lui Avogadro.

În urma unui mare număr de experienţe Perrin a ajuns la câteva concluzii importante care constituie o strălucită confirmare a teoriei cinetico-moleculare privind structura substanţei. El constată că particulele se distribuie în înălţime după legea (6.31), variaţia temperaturii având efectul prevăzut de această lege. Valoarea lui k, deci şi a lui N_A, este în concordanţă cu valorile obţinute prin alte metode şi nu depinde de temperatură, de mărimea sau densitatea particulelor, de viscozitatea şi densitatea lichidului în care sunt în suspensie.

6.4. *Distribuţia moleculelor după viteze*

Moleculele unui gaz, chiar când este în echilibru termodinamic, se află într-o continuă mişcare dezordonată, schimbându-şi mereu poziţia şi viteza. Temperatura gazului fiind constantă şi viteza termică va rămâne constantă. În aceste condiţii, nu are sens să ne propunem să determinăm precis viteza şi poziţia unei molecule la un moment dat ci, numai probabilitatea ca o moleculă să aibă o anumită viteză sau o anumită poziţie. Aceasta înseamnă să utilizăm metoda statistică. Evident, această metodă se foloseşte în orice împrejurare când trebuie să facem o apreciere globală asupra unui fenomen rezultat al unui număr mare de evenimente. Legile statistice care guvernează un ansamblu format dintr-un număr mare de

elemente (atomi, molecule etc.) nu sunt determinate de comportarea elementelor individuale ci de prezenţa numărului foarte mare de elemente.

6.4.1. Probabilităţi. Valori medii. Funcţii de distribuţie

Legile fizicii statistice nu ne dau informaţii "riguros exacte", cum ne dau legile mecanicii, ci numai probabilitatea ca un anume eveniment să aibă loc. Utilizarea acestor noţiuni ne sugerează că fizica statistică va utiliza şi legile calculului probabilităţilor. Ca exemplu ilustrator pentru fixarea regulilor ce intervin în calculul probabilităţilor se poate alege aruncarea zarului perfect cubic, sau a monedei perfect simetrice. Aruncând odată o monedă, probabilitatea de a cădea pe o anumită faţă este de 1/2, dar aruncând moneda de două ori nu mai suntem siguri că moneda va cădea o dată pe o faţă şi a doua oară pe cealaltă faţă. În schimb dacă aruncăm moneda de 1000 de ori, sau dacă aruncăm simultan 1000 de monede, se va obţine cu foarte bună precizie de 500 de ori o faţă a monedei şi de 500 de ori cealaltă faţă. Deci putem spune că probabilitatea de a cădea moneda pe o anumită faţă este $\frac{500}{1000}=\frac{1}{2}$. Încât, putem defini probabilitatea ca un anume experiment întâmplător să aibă loc, prin raportul numărului n de apariţii ale acelui eveniment şi numărul total N de încercări, când numărul de încercări este suficient de mare.

$$\mathcal{P}=\lim_{N\to\infty}\frac{n}{N}. \tag{6.38}$$

Rezultă că $0\le\mathcal{P}\le 1$, iar probabilitatea ca acel eveniment să nu aibă loc este $\frac{N-n}{N}=1-\mathcal{P}$.

Să presupunem că aruncăm de un număr mare de ori o pereche de monede sau de zaruri. Comportarea unei monede nu este influenţată de comportarea celeilalte. Deci evenimentele întâmplătoare, apariţia unei anumite feţe a monedei A sau B, sunt evenimente întâmplătoare independente. Prin urmare probabilitatea de a obţine o anumită faţă pentru ambele monede va fi dată de produsul probabilităţilor independente $\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}=\frac{1}{4}$. Dacă aruncăm N monede, probabilitatea de a cădea toate pe aceeaşi faţă este $\left(\frac{1}{2}\right)^N$. Aceasta este *regula de înmulţire a probabilităţilor independente*.

În cazul aruncării zarului, probabilitatea de a cădea pe o anumită faţă este 1/6. Care este probabilitatea de a cădea fie pe faţa "cinci" fie pe faţa "şase"? Această probabilitate va fi dată de suma probabilităţilor: $\frac{1}{6}+\frac{1}{6}=\frac{2}{6}$. În cazul unei monede, probabilitatea de a cădea fie pe o faţă fie pe cealaltă este o certitudine: $\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$. Pentru un zar probabilitatea de a cădea pe una, oarecare din cele 6 feţe este de asemenea o certitudine.

Dacă evenimentul întâmplător (aleator) este caracterizat printr-o mărime fizică ce ia o anumită valoare, acea mărime fizică se numeşte *variabilă aleatorie*. De exemplu, măsurând înălţimea celor N persoane dintr-un anumit colectiv constatăm că N_1 au înălţimea h_1, N_2 au înălţimea h_2 etc. Înălţimea medie se calculează făcând media statistică,

$$\bar{h}=\frac{N_1h_1+N_2h_2+\ldots+N_kh_k}{N} \tag{6.39}$$

unde $N_1+N_2+\ldots N_k=N$.
Dacă numărul N este foarte mare putem utiliza calculul probabilităţilor, scriind pe $\bar{h}$ sub forma:

$$\bar{h}=\mathcal{P}_1h_1+\mathcal{P}_2h_2+\ldots+\mathcal{P}_kh_k \tag{6.40}$$

în care am introdus probabilităţile conform definiţiei. Deci valoarea medie a lui h se va exprima prin suma:

$$\bar{h}=\sum_i\mathcal{P}_ih_i. \tag{6.41}$$

Dacă dorim să ştim mai mult decât valoarea medie a înălţimii persoanelor din colectivitatea studiată trebuie să analizăm distribuţia persoanelor după înălţime. În acelaşi mod se pune problema distribuţiei moleculelor unui gaz după viteză. Ne propunem să aflăm numărul de molecule ΔN care au viteza între v şi v + Δv. Acest număr va fi proporţional cu intervalul Δv

$$\Delta N=\text{const.}\,\Delta v,$$

dar constanta de proporţionalitate este dependentă de viteză. Pentru acelaşi interval de viteză Δv numărul de molecule va fi foarte mic la viteze mici şi la viteze mari, intuitiv apreciind că există puţine molecule cu viteze foarte mici sau foarte mari. Deci

$$\Delta N=f(v)\cdot\Delta v.$$

În plus, este evident că numărul de molecule cu viteza între v şi v + Δv va fi cu atât mai mare cu cât numărul total de molecule este mai mare. Astfel,

$$\Delta N=N\cdot f(v)\cdot\Delta v, \tag{6.42}$$

pe care scriind-o sub forma

$$\frac{\Delta N}{N}=f(v)\cdot\Delta v \tag{6.43}$$

exprimăm probabilitatea ca o moleculă să aibă viteze între v şi v + Δv. Funcţia f(v) se numeşte *funcţie de distribuţie* sau *densitate de probabilitate*, deoarece

$$f(v)=\frac{\Delta N}{N}\qquad\text{pentru } \Delta v=1.$$

Trecând la limită, pentru intervale mici de viteză, în care se află totuşi un număr mare de molecule, putem scrie relaţia (6.43) sub forma

(6.44) $$\frac{dN}{N} = f(v) \cdot dv$$

putându-i-se aplica regulile calculului diferenţial.

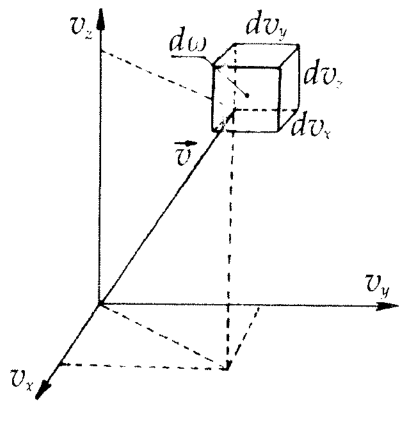
Pe baza acestei relaţii şi a definiţiei (6.41), valoarea medie a vitezei moleculelor se poate calcula nu prin însumare ci prin integrare.

Principala problemă a fizicii statistice este determinarea formei explicite a funcţiei de distribuţie, care trebuie să îndeplinească condiţia de normare: adică probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între zero şi infinit este o certitudine

(6.45) $$\int_0^\infty \frac{dN}{N} = \int_0^\infty f(v)dv = 1.$$

6.4.2. Distribuţia moleculelor după o componentă a vitezei

Am văzut că distribuţia barometrică şi alte fapte experimentale ne conduc la ipoteza că moleculele unui gaz în echilibru termic au viteze diferite. Numărul mare de molecule în unitatea de volum ne permite utilizarea metodelor statistice sau cunoştinţelor noastre de teoria probabilităţilor. Ne propunem deci să aflăm *probabilitatea ca o moleculă să aibă componenta vitezei pe Ox cuprinsă în intervalul* v_x *şi* $v_x + dv_x$. Dacă se cunoaşte funcţia de distribuţie sau densitatea de probabilitate $f(v_x)$, această probabilitate se exprimă prin



(6.46) $$\frac{dN}{N} = f(v_x) \cdot dv_x$$

Fig. 6.11

şi în mod analog pentru celelalte componente. Pentru o reprezentare grafică vom folosi spaţiul vitezelor şi sistemul de axe rectangulare Ov_x, Ov_y, Ov_z. Fracţiunea dN de molecule, din numărul total N, care are viteza cu componentele cuprinse între v_x şi $v_x + dv_x$, şi $v_y + dv_y$, v_z şi $v_z + dv_z$ are vectorul viteză orientat astfel încât extremitatea lui se află în "volumul" $d\omega = dv_x dv_y dv_z$. Moleculele care au viteza cuprinsă în acest interval pot fi reprezentate în *spaţiul vitezelor* prin puncte situate în interiorul "volumului" $d\omega$.

Forma explicită a funcţiei de distribuţie $f(v_x)$ a fost stabilită prin mai multe metode, mai mult sau mai puţin riguroase. Noi vom urma calea menţionată la sfîrşitul paragrafului 6.31. căutând o funcţie $f(v_z)$ care să fie compatibilă cu distribuţia barometrică într-o coloană de gaz în echilibru termic. Pentru simplificare vom lua în considerare numai mişcarea moleculelor pe direcţia verticală Oz şi vom neglija ciocnirile între molecule. O moleculă care părăseşte planul z = 0 cu viteza v_{zo} va urca până la înălţimea $z = \frac{v_{zo}^2}{2g}$ şi apoi va cădea spre pământ atingând planul z = 0 şi în urma unei ciocniri elastice se va ridica din nou la aceeaşi înălţime. Dacă toate moleculele gazului ar părăsi planul z=0 cu aceeaşi viteză v_{zo} densitatea gazului ar deveni zero deasupra înălţimii $z = \frac{v_{zo}^2}{2g}$. În aceleaşi condiţii temperatura gazului ar scădea liniar cu înălţimea atingând 0 K la înălţimea $z = \frac{v_{zo}^2}{2g}$ unde moleculele au viteza zero. Aceste concluzii fiind în contradicţie cu experienţa, rezultă că moleculele părăsesc planul z=0 cu viteze diferite.

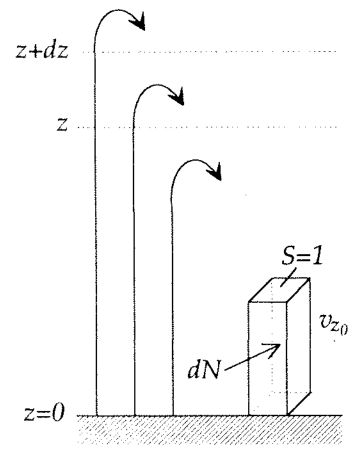


Fig. 6.12

Să notăm cu $f(v_{zo}) \cdot dv_{zo}$ probabilitatea ca o moleculă din planul z=0 să aibă componenta vitezei pe axa z cuprinsă între v_{zo} şi $v_{zo} + dv_{zo}$.

Numărul de molecule din unitatea de volum, care au viteza în acest interval este $dn = n(0) \cdot f(v_{zo})dv_{zo}$. Numărul de molecule care părăsesc *unitatea de suprafaţă* din planul z=0, în *unitatea de timp* şi având viteza cuprinsă între v_{zo} şi $v_{zo} + dv_{zo}$ este:

(6.47) $$dN = dn \cdot v_{zo} = n(0)f(v_{zo}) \cdot v_{zo} \cdot dv_{zo}$$

în care n(0) este numărul de particule din unitatea de volum la nivelul z=0, iar v_{zo} reprezintă spaţiul parcurs în unitatea de timp.

Acest grup de molecule se va ridica până la înălţimile cuprinse între $z = \frac{v_{zo}^2}{2g}$ şi $z + dz = \frac{(v_{zo} + dv_{zo})^2}{2g}$. Deci, dintre toate moleculele care pleacă de jos, din planul z=0, unele vor depăşi planul z+dz, unele nu vor ajunge nici la planul z, iar altele, numărul dN, vor depăşi planul z şi se vor întoarce înainte de a atinge planul z+dz. Diferenţa dintre numărul de molecule care traversează (în sus) unitatea de arie a planului z în unitatea de timp şi numărul de molecule care traversează (tot în sus) unitatea de arie a

planului z+dz în unitatea de timp ne dă numărul de molecule care se ridică până la înălţimile cuprinse între planele z şi z+dz, adică tocmai numărul dN, pe care îl vom evalua acum pe această cale.

În unitatea de timp, unitatea de arie a planului z este traversată în sus de $n(z)\cdot\bar{v}_z(z)$ molecule, în care am notat cu n(z) numărul de molecule din unitatea de volum la înălţimea z şi cu $\bar{v}_z(z)$ o viteză medie (determinată de temperatură) a moleculelor la nivelul aceluiaşi plan z. Numărul de molecule care în unitatea de timp traversează unitatea de arie a planului z+dz este, în mod analog $n(z+dz)\cdot\bar{v}_z(z+dz)$. Dar viteza medie este determinată de temperatură şi temperatura este aceeaşi pe toată înălţimea coloanei de gaz considerată în echilibru termic. Rezultă că viteza medie nu depinde de z, adică

$$\bar{v}_z(z+dz)=\bar{v}_z(z)=\bar{v}_z\,.$$

Astfel numărul de molecule care în unitatea de timp traversează unitatea de arie a planului z, dar nu ating planul z+dz este:

(6.48) $$dN=[n(z)-n(z+dz)]\cdot\bar{v}_z\,.$$

Observăm că în paranteză avem diferenţiala, cu semn schimbat, a funcţiei n(z). Utilizând relaţia (6.27) obţinem forma explicită a diferenţialei

(6.49) $$dn(z)=-n(0)\frac{mg}{kT}\cdot\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz$$

şi prin înlocuire, relaţia (6.48) devine

(6.50) $$dN=n(0)\cdot\frac{mg}{kT}\cdot\bar{v}_z\cdot\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz\,.$$

Această relaţie exprimă acelaşi număr de molecule ca şi relaţia (6.47), adică numărul de molecule care, în planul z=0, au viteza cuprinsă între v_{z0} şi $v_{z0}+dv_{z0}$. Prin egalarea lor rezultă

(6.51) $$n(0)\cdot f(v_{z0})\cdot v_{z0}\cdot dv_{z0}=n(0)\frac{mg}{kT}\cdot\bar{v}_z\cdot\exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)dz\,.$$

Din legea conservării energiei, $mgz=mv_{z0}^2/2$ şi $mg\cdot dz=mv_{z0}dv_{z0}$ ceea ce ne permite reducerea relaţiei (6.51) la forma:

(6.52) $$f(v_{z0})=\frac{m\bar{v}_z}{kT}\exp\left(-\frac{mv_{z0}^2}{2kT}\right).$$

Astfel am obţinut forma explicită a *densităţii de probabilitate* sau a *funcţiei de distribuţie* $f(v_{z0})$ pe care o căutam. Singura mărime nedefinită precis cuprinsă în expresia funcţiei de distribuţie $f(v_{z0})$ este viteza medie $\bar{v}_z$. Noi am introdus-o doar ca mărime determinată numai de temperatura gazului, fără a preciza relaţia concretă între viteza medie v_z şi temperatură.

Determinarea constântei din faţa exponenţialei se face punând condiţia de normare. O moleculă oarecare are cu siguranţă viteza v_z cuprinsă între $-\infty$ şi $+\infty$, deci probabilitatea de a avea viteza în acest interval este egală cu 1,

(6.53) $$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_{z0})dv_{z0}=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{m\bar{v}_z}{kT}\cdot e^{-mv_{z0}^2/2kT}\cdot dv_{z0}=1$$

La temperatură constantă şi v_z este o mărime constantă, deci integrala devine (vezi anexa 1):

$$\frac{m\bar{v}_z}{kT}\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}=1,$$

ceea ce ne permite să calculăm valoarea lui $\bar{v}_z$, dar aceasta nu ne interesează, încât explicităm întreaga constantă din expresia funcţiei de distribuţie

$$\frac{m\bar{v}_z}{kT}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$$

şi astfel probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între v_{z0} şi $v_{z0}+dv_{z0}$ este

(6.54) $$f(v_{z0})\cdot dv_{z0}=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\cdot e^{-mv_{z0}^2/2kT}\cdot dv_{z0}\,.$$

Condiţiile iniţiale simplificatoare nu limitează generalitatea rezultatului. Ciocnirile între molecule, pe care le-am neglijat, nu modifică distribuţia vitezelor. În urma ciocnirilor a două molecule de mase egale se produce doar un schimb de viteze, ca şi cum cele două molecule şi-ar schimba locul. De aceea cu toate că expresia obţinută pentru funcţia de distribuţie se referă la planul z=0, ea este valabilă la orice înălţime z.

Vitezele moleculare fiind distribuite teoretic între $v_z=0$ şi $v_z=\infty$, putem explica atât faptul că atmosfera nu se termină brusc la o anumită înălţime cât şi mecanismul prin care temperatura gazului rămâne aceeaşi la orice înălţime. Moleculele care ajung foarte sus pierd energie cinetică, temperatura scade, dar acestea sunt moleculele care au plecat de jos cu energia cinetică cea mai mare. În schimb jos rămân moleculele cu energie cinetică mică. Moleculele care au urcat, la coborâre câştigă energie cinetică şi prin aceasta compensează lipsa de energie cinetică a moleculelor de jos. Astfel se realizează echilibrul termic.

6.4.3. Distribuţia Maxwell. Viteze medii

În paragraful anterior am stabilit funcţia de distribuţie a moleculelor după componentele vitezelor pe direcţia Oz. Această relaţie s-a dedus neluând în consideraţie mişcarea moleculelor în planul xOy, paralel cu suprafaţa pământului. Prin aceasta nu am restrâns valabilitatea rezultatului, fapt dovedit de concordanţa cu experienţa (vezi §6.4.4.). De fapt, una dintre

ipotezele de bază utilizate de Maxwell în demonstrarea legii de distribuţie este tocmai presupunerea că vitezele moleculare au o distribuţie independentă a componentelor lor pe cele trei direcţii. Deci distribuţia componentelor vitezelor pe direcţia Oz este independentă de distribuţia componentelor vitezelor pe direcţia Ox şi de distribuţia pe direcţia Oy. În consecinţă, dacă orientarea câmpului gravitaţional ar fi pe direcţia Ox sau pe direcţia Oy, am găsi expresii asemănătoare. Pentru cele trei direcţii putem scrie:

$$f(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-mv_x^2/2kT} \cdot dv_x$$

$$(6.55) \qquad f(v_y)dv_y = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-mv_y^2/2kT} \cdot dv_y$$

$$f(v_z)dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-mv_z^2/2kT} \cdot dv_z .$$

Reprezentarea grafică a acestei funcţii este dată de figura 6.13. Curba prezintă un maxim pentru $v_x = 0$ şi tinde la zero pentru $v_x \to \pm\infty$. Probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între v_x şi v_x+dv_x, adică

$$\frac{dN}{N} = f(v_x) \cdot dv_x$$

este reprezentată prin aria haşurată cuprinsă între v_x şi $v_x + dv_x$. În acest sens funcţia f (v_x) are semnificaţia unei densităţi unidimensionale de probabilitate.

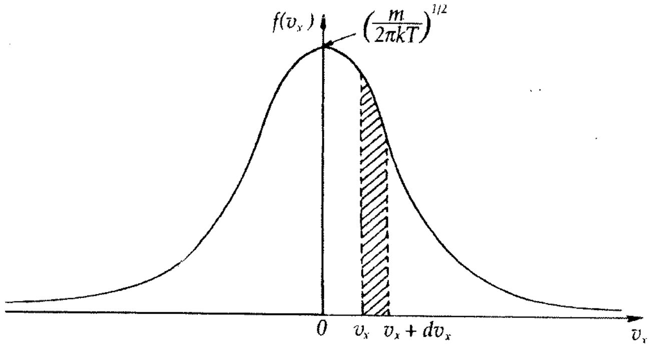


Fig. 6.13

Dacă dorim să aflăm probabilitatea ca o moleculă să aibă extremitatea vectorului viteză în interiorul "volumului" $d\omega = dv_x dv_y dv_z$ (fig.6.11) trebuie să scriem probabilitatea ca aceeaşi moleculă să aibă simultan componentele vitezei în intervalele v_x , $v_x + dv_x$; v_y , $v_y + dv_y$ şi v_z , $v_z + dv_z$. Aceste probabilităţi fiind independente, conform ipotezei lui Maxwell, probabilitatea ca o moleculă să aibă extremitatea vectorului viteză în "volumul" $d\omega$ va fi dată de produsul lor:

$$(6.56) \qquad f(v_x)dv_x \cdot f(v_y)dv_y \cdot f(v_z)dv_z = F(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-mv^2/2kT} \cdot dv_x dv_y dv_z .$$

Dacă dorim să aflăm probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza cuprinsă între v şi v+dv, indiferent de orientarea vitezei, înseamnă că nu trebuie să mai luăm în seamă componentele vitezei. În spaţiul vitezelor am reprezentat prin puncte situate în volumul elementar $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$ toate moleculele care au vitezele cuprinse între v_x şi $v_x + dv_x$ v_y şi $v_y + dv_y$, v_z şi $v_z + dv_z$. Aceste puncte constituie extremităţile vectorilor $\vec{v}$, ca "vectori de poziţie" în spaţiul vitezelor. Dacă luăm în consideraţie toţi vectorii de poziţie cu modulul cuprins între v şi v + dv indiferent de orientare, extremităţile lor se vor afla într-o pătură sferică delimitată de razele v şi v + dv. Deci volumul elementar $d\omega = dv_x dv_y dv_z$ trebuie înlocuit cu volumul elementar al păturii sferice

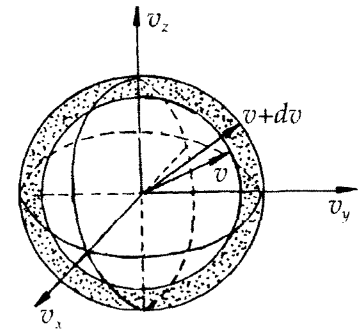


Fig. 6.14

$$d\omega = S \cdot dv = 4\pi v^2 \cdot dv .$$

Prin această înlocuire funcţia de distribuţie devine:

$$(6.57) \qquad f(v) \cdot dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-mv^2/2kT} \cdot dv$$

şi exprimă probabilitatea ca o moleculă să aibă modulul vitezei cuprins între v şi v+dv. Aceasta este *funcţia de distribuţie* a lui *Maxwell*. Este uşor de verificat că

$$(6.58) \qquad \int_0^\infty f(v)dv = 1$$

ceea ce constituie *condiţia de normare*. Probabilitatea ca o moleculă oarecare să aibă viteza cuprinsă între 0 şi $+\infty$ este o certitudine. Numărul de molecule dN, din numărul total N (dintr-un volum oarecare sau din unitatea de volum), care au viteza cuprinsă între v şi v+dv este

$$dN = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \cdot e^{-mv^2/2kT} \cdot dv$$

Reprezentarea grafică a funcţiei f(v) este dată în figura (6.15). Această reprezentare se obţine obişnuit căutând extremele prin anularea derivatei, ceea ce conduce la trei valori ale vitezei $v_1=0$; $v_2=\infty$ şi $v_3=\frac{2kT}{m}$. Anularea derivatei de ordinul doi a funcţiei f (v) în raport cu v, ne spune că pentru

$v=v_3$ funcţia are valoarea maximă, iar pentru $v=v_1$ şi $v=v_2$ funcţia se anulează. Viteza pentru care funcţia de distribuţie are valoarea maximă se numeşte *viteza cea mai probabilă* şi se notează cu v_p:

(6.59) $$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

şi reprezintă viteza pe care o au cele mai multe molecule. Valoarea acestei viteze creşte cu temperatura după cum se vede din relaţia (6.59) şi din deplasarea maximului curbei din figura 6.15.

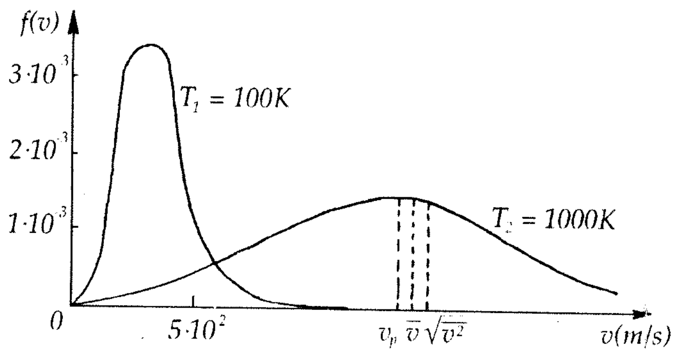


Fig. 6.15

Viteza medie $\bar{v}$ se calculează, conform definiţiei, cu ajutorul relaţiei (6.41)

(6.60) $$\bar{v}=\sum \mathcal{P}\cdot v \quad \text{sau} \quad \bar{v}=\int_0^\infty v\cdot f(v)\cdot dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^3\cdot e^{-mv^2/2kT}\cdot dv$$

care integrată cu ajutorul integralelor din anexa 1 conduce la

(6.61) $$\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1,128\cdot v_p .$$

Viteza medie este cu aproximativ 13% mai mare decât viteza cea mai probabilă şi are aceeaşi dependenţă de temperatura şi de masa moleculei.

Utilizând aceeaşi metodă de calcul, regăsim expresia *vitezei pătratice medii* $\overline{v^2}$:

(6.62) $$\overline{v^2}=\int_0^\infty v^2\cdot f(v)\cdot dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty v^4\cdot e^{-mv^2/2kT}\cdot dv$$

şi

(6.63) $$v_T=\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1,225\cdot v_p ,$$

ceea ce ne spune că viteza termică este cu aproximativ 22% mai mare decât viteza cea mai probabilă.

Uneori este mai utilă *forma redusă a funcţiei de distribuţie*, care se obţine introducând viteza redusă, u, definită prin

(6.64) $$u=\frac{v}{v_p}=\sqrt{\frac{mv^2}{2kT}} .$$

Cu aceste notaţii, funcţia de distribuţie (6.57) devine

(6.65) $$\frac{dN}{N}=f(u)\cdot du=\frac{4}{\sqrt{\pi}}\cdot e^{-u^2}\cdot u^2\cdot du$$

Deoarece u^2 reprezintă pătratul raportului dintre energia cinetică şi produsul kT, *funcţia de distribuţie sub formă redusă* redă distribuţia moleculelor având orice masă şi orice temperatură, reprezentată printr-o singură curbă. Este interesant de observat că maximul funcţiei de distribuţie în forma redusă se obţine când energia cinetică a moleculelor este egală cu energia caracteristică kT.

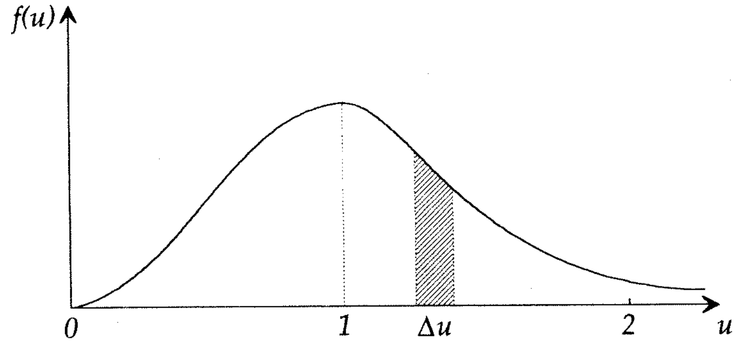


Fig. 6.16

6.4.4. Confirmarea experimentală a legii de distribuţie a moleculelor după viteze

Legea lui Maxwell de distribuţie a vitezelor poate fi considerată ca o lege experimentală ce se verifică prin experienţe directe sau indirecte. În prezent există un număr mare de date experimentale care confirmă direct valabilitatea legii lui Maxwell. Unele semne de întrebare cu privire la domeniul de valabilitate a legii lui Maxwell au apărut din cauza neconcordanţei dintre teoria clasică a căldurilor specifice şi rezultatele experimentale. Ca urmare s-au efectuat un şir de experienţe din ce în ce mai perfecţionate care au confirmat legea distribuţiei lui Maxwell.

a) Condiţiile pentru verificarea experimentală a legii de distribuţie a vitezelor, dată de Maxwell, s-au creat prin dezvoltarea şi perfecţionarea tehnicii fasciculelor moleculare. Pe baza acestor tehnici s-au imaginat mai

multe metode de studiu a distribuţiei vitezelor moleculare, dintre care deja cunoaştem experienţele lui O. Stern. Rezultatele lui dau posibilitatea cunoaşterii relaţiei între viteză şi temperatură şi indică, doar calitativ, existenţa unei distribuţii a vitezelor.

b) Legea lui Maxwell de distribuţie a vitezelor pentru gazele atomice şi moleculare a fost verificată de J.A. Eldrige (1927) şi Lamert (1929) utilizând un selector de viteze care este analog cu cel folosit de Fizeau (1819-1895) pentru măsurarea vitezei luminii.

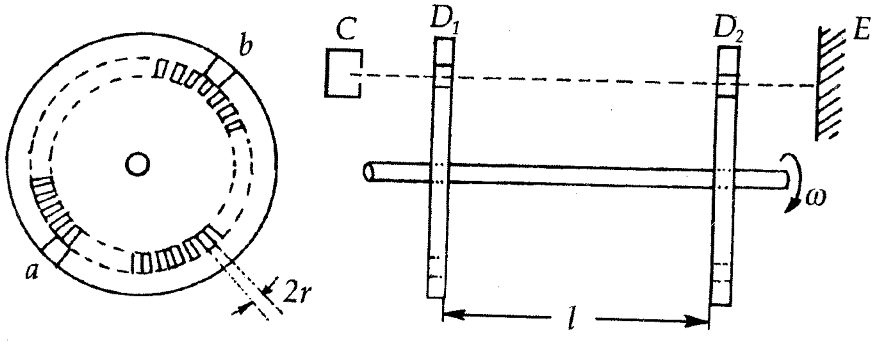


Fig. 6.17

Lamert a folosit vaporii de mercur obţinuţi într-un cuptor încălzit la 100°C, din care ies printr-o deschidere îngustă. În tot spaţiul din interiorul cuptorului temperatura este de 100°C, deoarece numărul de molecule care ies din cuptor este foarte mic, formând un fascicul îngust care se propagă în vid de la cuptorul C până la ecranul E. În drum întâlneşte selectorul de viteze format din două discuri D_1 şi D_2 fixate pe acelaşi ax, paralel cu fasciculul atomic. Pe fiecare disc există câte 50 de fante radiale. Discul D_2 este fixat pe ax şi rotit cu un unghi δ faţă de discul D_1. O moleculă care trece printr-o fantă a primului disc, având viteza v, va ajunge la celălalt disc în timpul $t = l/v$, necesar pentru a parcurge distanţa dintre două discuri. Dacă viteza de rotaţie a discului este ω rad/s, fasciculul va întâlni o fantă pe discul D_2 dacă $\delta = \omega t = \omega \frac{l}{v}$. Dar, dacă deschiderea unghiulară a fiecărei fante este 2γ, prin ambele discuri vor trece moleculele cu viteza cuprinsă între $v_1 = \frac{\omega l}{\delta + \gamma}$ şi $v_2 = \frac{\omega l}{\delta - \gamma}$ în timp ce celelalte molecule vor fi oprite. Prin modificarea vitezei unghiulare ω de rotaţie a discurilor se pot selecta diferite intervale de viteză. În marginea discurilor sunt practicate două orificii a şi b cu deschiderea unghiulară egală cu a tuturor fantelor împreună şi fiind atât de largi încât să treacă toate moleculele indiferent de viteza lor. Ambele fascicule, selectat şi neselectat, cad pe ecranul răcit E, unde condensează formând un strat vizibil într-un timp dat. Într-o experienţă, $l = 6$ cm,

$\delta = 4{,}18°$, $2\gamma = 1/100$ rad, $\frac{\omega}{2\pi} = 70$ rot/sec, încât au fost selectate moleculele cu vitezele între 340 şi 390 m/s. Fasciculul neselectat a produs un depozit abia vizibil în 4 min 40s, iar fasciculul selectat în 51min 45s. Deci 9,0% din molecule aveau viteza în acest interval. Figura completă este dată în grafic (fig.6.18). Neajunsul principal al acestei metode constă în faptul că acelaşi fascicul molecular poate fi selectat şi cu viteza unghiulară 2ω, 3ω, 4ω,... Miller şi Kussch (1955) au evitat acest neajuns înlocuind cele două discuri cu un cilindru pe care au trasat canale înguste formând unghiuri mici cu generatoarea cilindrului.

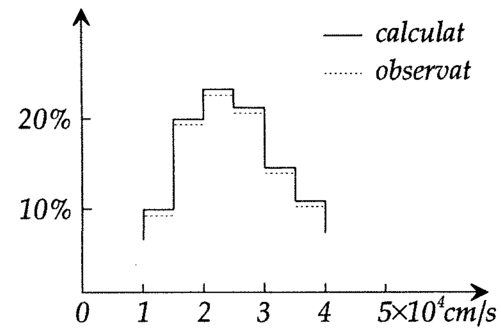


Fig. 6.18

Experienţele lui Eldrige cu vapori de cadmiu, ale lui Lamert cu vapori de Hg, ale lui Miller şi Kussch cu vapori de K şi Th şi cele ale lui Zartmann cu vapori de Bi au dovedit concordanţa cu distribuţia lui Maxwell pentru gaze şi vapori metalici.

6.5. *Teoria cinetică a căldurilor specifice*

Am amintit în paragraful 6.4.4. că neconcordanţa între teoria clasică a căldurilor specifice (molare) şi rezultatele experimentale a ridicat unele semne de întrebare privind validitatea legii de distribuţie a lui Maxwell, ceea ce a determinat verificările experimentale directe. În acest paragraf vom prezenta pe scurt teoria cinetică a căldurilor specifice, evidenţiind cauzele neconcordanţelor amintite.

6.5.1. Echipartiţia energiei pe grade de libertate

În paragraful 6.2.2. am arătat că admiţând mişcarea haotică a moleculelor ajungem la concluzia că vitezele pătratice medii pe cele trei direcţii sunt egale între ele; $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ (rel.6.2.), fapt confirmat prin măsurarea presiunii pe suprafeţele perpendiculare pe cele trei direcţii. De aici rezultă că şi energia cinetică medie a moleculelor are aceeaşi valoare pentru mişcarea pe cele trei direcţii

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT \tag{6.66}$$

ultima egalitate rezultând din relaţia (6.4). Aceasta ne spune că *energia cinetică medie de translaţie se distribuie în mod egal pe cele trei moduri de mişcare a moleculelor, cu alte cuvinte pe cele trei grade de libertate a moleculelor*. Din cele de mai sus reiese că numărul gradelor de libertate este dat de numărul coordonatelor care fixează poziţia moleculei în spaţiu. Pentru o moleculă monoatomică, considerată punct material, sunt suficiente 3 coordonate. Dar o moleculă cu mai mulţi atomi poate executa şi o mişcare de rotaţie, poziţia ei în spaţiu fiind determinată de cele 3 coordonate ale centrului de masă şi încă 3 coordonate, 3 unghiuri, care îi fixează poziţia în raport cu cele trei axe în jurul cărora se poate roti. Energia cinetică de rotaţie se exprimă, de asemenea, prin suma unor termeni pătratici

(6.67) $$\frac{1}{2}I_x\overline{\omega_x^2} \; ; \; \frac{1}{2}I_y\overline{\omega_y^2} \; ; \; \frac{1}{2}I_z\overline{\omega_z^2} ,$$

în care am notat cu I_x, I_y şi I_z momentele de inerţie în raport cu cele trei axe şi cu ω_x, ω_y şi ω_z componentele vitezei unghiulare. Dar, în general, o moleculă formată din doi sau mai mulţi atomi nu este rigidă, distanţa dintre atomi putând să varieze. În acest caz în expresia energiei moleculei trebuie să includem şi termenii pătratici corespunzători energiei cinetice şi potenţiale de vibraţie. Reprezentând molecula ca un oscilator armonic linear (pe direcţia Ox) aceşti termeni au expresiile

(6.68) $$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} \; , \; \frac{1}{2}\alpha\overline{x^2}$$

unde α este constanta cvasielastică ($f = -\alpha x$).

În cazul oscilatorului liniar apare o abatere de la regula de mai sus. Pentru a fixa poziţia unui punct material care oscilează în jurul unei poziţii de echilibru este suficientă o singură coordonată, deci oscilatorul liniar ar avea un singur grad de libertate. Dar energia cinetică a oscilatorului se transformă progresiv în energie potenţială, şi energia potenţială în energie cinetică. Cum *energia cinetică medie* pe un grad de libertate este $\frac{1}{2}kT$, iar *energia potenţială medie* este egală cu energia cinetică medie a oscilatorului, rezultă că *energia totală medie* a oscilatorului este egală cu suma dintre energia cinetică şi energia potenţială, adică $\frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$.

Principiul echipartiţiei energiei medii pe grade de libertate, (care afirmă că pentru un sistem în echilibru la temperatura T, energia lui medie este dată de produsul dintre numărul gradelor de libertate şi mărimea $\frac{1}{2}kT$), poate fi demonstrat plecând de la legea de distribuţie a moleculelor după energii. Calculând valoarea medie a oricărui termen pătratic independent din expresia energiei se constată că aceasta este $\frac{1}{2}kT$. Deci, în expresia energiei oscilatorului liniar fiind prezenţi doi termeni pătratici, energia cinetică şi energia potenţială, rezultă că energia medie a oscilatorului este kT.

6.5.2. Căldura specifică (molară) a gazelor

Rezultatele experimentale, obţinute cu metodele descrise în capitolul 2 şi prezentate în tabelul 6.1. atrag atenţia prin valorile aproape identice ale căldurii molare la volum constant pentru gazele ale căror molecule conţin acelaşi număr de atomi. Ca urmare, pentru a calcula căldura molară a unui gaz vom fi obligaţi să luăm în considerare structura moleculelor, care nu mai pot fi considerate puncte materiale. Având în vedere relaţia termodinamică $C_v = \frac{dU}{dT}$ trebuie să evaluăm, în primul rând, energia internă a gazului.

TABELUL 6.1.

Căldura molară la volum constant pentru diferite gaze, la temperatura camerei

Gazul (simbolul)	C_v ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)
He	12,45
Ne	12,60
Ar	12,45
H_2	20,44
N_2	20,73
O_2	21,02
Cl_2	25,70
CO_2	28,40
SO_2	31,00

Dacă energia medie a unei molecule o notăm cu $\overline{E}$, energia internă a unui mol de gaz este

(6.69) $$U = N_A \cdot \overline{E} = N_A \cdot \frac{i}{2}kT = \frac{i}{2}RT$$

considerând că molecula are *i* grade de libertate. Moleculele unui gaz monoatomic pot fi considerate puncte materiale, deci având numai 3 grade de libertate. Astfel

(6.70) $$C_v = \frac{3}{2}R = 12,5 \; J \cdot mol^{-1}K^{-1} .$$

După cum se vede din tabelul 6.1, concordanţa cu datele experimentale este suficient de bună.

Pentru gazele biatomice, ca să obţinem o concordanţă mulţumitoare cu datele experimentale, trebuie să luăm în considerare şi rotaţia moleculelor în jurul axelor *Ox* şi *Oz* (fig.6.19), dar nu şi în jurul axei *Oy*. Deci având 3

grade de libertate de translaţie a centrului de masă şi 2 grade de libertate de rotaţie, energia internă pentru un mol este $U = \frac{5}{2}RT$, iar căldura molară la volum constant $C_v = \frac{5}{2}R \approx 20\frac{J}{mol \cdot K}$.

În acest caz concordanţa cu datele experimentale din tabelul 6.1 nu mai este atât de bună, după cum se vede mai ales pentru clor. Rezultatul ar fi fost mai aproape de cel experimental dacă am fi luat în considerare şi rotirea în jurul axei *Oy* (3 grade de libertate de rotaţie), dar n-am fi fost consecvenţi, căci în cazul moleculelor monoatomice nu am luat în considerare rotirea unui atom în jurul unei axe ce trece prin centrul lui. Neconcordanţa rezultatului teoretic cu cel experimental, în cazul clorului de exemplu, ne atrage atenţia că numărul gradelor de libertate excitate nu este totdeauna egal cu numărul gradelor de libertate posibile, conform structurii moleculare. Teoria cuantică arată că pentru a imprima o mişcare de rotaţie unui atom de heliu ar trebui să i se transmită o energie de ~10 eV, iar în cazul unui atom de mercur, ~0,1 eV. Energia de agitaţie termică, la temperatura camerei, este de ordinul $kT \approx \frac{1}{40}$ eV, deci insuficientă pentru a imprima o mişcare de rotaţie moleculelor monoatomice. Astfel explicăm şi absenţa rotaţiei moleculelor biatomice în jurul axei ce uneşte cei doi atomi. Discordanţa dintre teorie şi experienţă în cazul clorului ne spune că la temperatura camerei numărul gradelor de libertate excitate nu este acelaşi pentru toate moleculele, rezultând pentru căldura molară la volum constant o valoare intermediară, între 20 şi 29 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

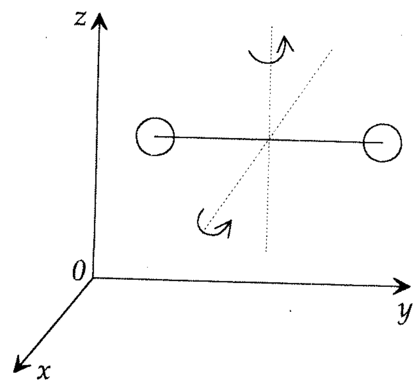


Fig. 6.19

Faptul că numărul gradelor de libertate depinde de temperatură se vede foarte bine din valorile căldurii molare măsurate pentru hidrogen (Tabelul 6.2). Figura 6.20 ilustrează faptul că pe măsură ce temperatura creşte, hidrogenul gaz biatomic trece de la 3 grade de libertate la 5 şi chiar mai multe. La 35 K se comportă ca un gaz monoatomic, iar la 290 K ca un gaz biatomic. La temperaturi foarte înalte (3000K) hidrogenul disociază.

TABELUL 6.2

Căldura molară a hidrogenului la diferite temperaturi

T(K)	35	100	290	600	800	1000	1200	1600	1800
$C_v\left(\frac{J}{mol \cdot K}\right)$	12,45	12,95	20,48	21,23	21,81	22,40	22,94	24,07	24,74

Analiza de mai sus arată atât succesul cât şi limitele teoremei echipartiţiei energiei pe grade de libertate. Pentru a o pune în acord cu constatările experimentale trebuie să o formulăm un pic diferit, conţinând şi referiri la cuantificarea energiei. *Într-un sistem în echilibru termic la temperatura T, fiecare grad de libertate este excitat şi contribuie cu 1/2 kT la energia totală, dacă valoarea produsului kT este mare în comparaţie cu saltul de energie (a cărui existenţă este dovedită în mecanica cuantică).*

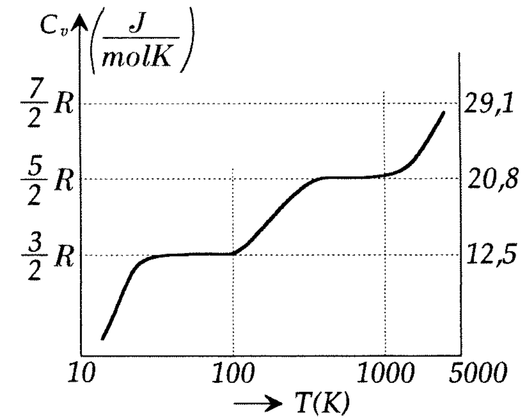


Fig. 6.20

CAPITOLUL 7

ELEMENTE DE FIZICĂ STATISTICĂ

Marea varietate a proprietăţilor corpurilor din natură este determinată, în primul rând, de aranjarea atomilor, de mişcarea şi interacţiunile lor. Numărul speciilor de atomi (109) este extrem de mic faţă de nesfârşita varietate a corpurilor. Deci, pentru a explica proprietăţile corpurilor macroscopice trebuie să studiem, în primul rând, structura lor atomică. Aceasta presupune să cunoaştem un număr enorm de parametri; în special poziţiile şi vitezele tuturor atomilor sau moleculelor constituente. Plecând de la aceste date, cu ajutorul legilor mecanicii vom putea afla poziţiile şi vitezele lor în orice moment ulterior. Chiar dacă am putea utiliza această metodă tot n-am obţine prea multe informaţii despre caracteristicile macroscopice ale sistemului studiat. Fizica statistică permite stabilirea unor relaţii între caracteristicile macroscopice (termodinamice) şi cele microscopice (moleculare). Obiectivul principal al fizicii statistice este să stabilească legile de comportare macroscopică a corpurilor pe baza cunoaşterii legilor care guvernează mişcarea individuală a particulelor constituente.

Cunoaşterea stării microscopice implică, într-un anume fel, cunoaşterea stării macroscopice, dar reciproca nu este adevărată. Fiind dată starea macroscopică prin valoarea parametrilor macroscopici (de ex. p, V, T) nu sunt determinate valorile parametrilor microscopici pentru fiecare particulă din sistem. Există o largă varietate de stări microscopice compatibile cu o stare macroscopică dată. Repetând un experiment în aceleaşi condiţii (de exemplu cristalizarea unei substanţe) realizăm aceeaşi stare macroscopică, dar starea microscopică este mereu diferită, realizându-se de fiecare dată una din stările posibile. Ca urmare, din punct de vedere atomic nu putem aborda studiul proprietăţilor sistemului pornind de la o anumită microstare bine determinată ci trebuie să luăm în considerare totalitatea microstărilor posibile, deşi într-un experiment dat se realizează numai una. Astfel se ajunge la noţiunea de *colectiv* sau *ansamblu de stări*, adică *totalitatea stărilor microscopice compatibile cu anumite condiţii macroscopice*, acest număr de stări se mai numeşte şi *pondere termodinamică*. Ansamblul de stări este virtual deoarece există doar posibilitatea ca oricare dintre aceste stări să fie efectiv realizate în condiţiile de experienţă (macroscopice) date.

Mecanica statistică studiază ansamblurile virtuale, alcătuite din stările sistemelor mecanice, şi evoluţia în timp a acestor ansambluri. Un ansamblu este complet definit dacă se dă structura mecanică a sistemului (natura particulelor şi a forţelor care se exercită asupra lor) precum şi condiţiile exterioare impuse sistemului. Analogia cu jocurile de noroc evidenţiază caracterul aleator[1] (întâmplător) al realizării uneia sau alteia dintre microstările compatibile cu o macrostare dată. Regula jocului constituie analogul condiţiilor macroscopice în care se desfăşoară un anumit experiment, ea determinând în mod univoc rezultatul jocului. Sunt posibile, în principiu, mai multe rezultate. Rezultatul jocului este un fenomen aleatoriu. Cu studiul fenomenelor aleatorii se ocupă calculul probabilităţilor, iar mecanica statistică foloseşte noţiunile fundamentale şi rezultatele calculului probabilităţilor.

7.1. Noţiuni de calculul probabilităţilor

Metoda statistică de studiu a sistemelor macroscopice fiind foarte generală presupune cunoştinţe din alte domenii ale fizicii ca termodinamica, teoria cinetico-moleculară, fizică atomică, mecanică, teoria cuantelor şi noţiuni de calculul probabilităţilor. O parte din aceste cunoştinţe strict necesare au fost expuse în capitolele anterioare, iar altele vor fi prezentate sumar în paragrafele următoare. Mai întâi să ne amintim câteva elemente de calculul probabilităţilor.

Termenul "probabil" sau "probabilitate" este utilizat frecvent şi în limbajul cotidian. Nu ezităm să spunem despre un eveniment (ce urmează să aibă loc) că este puţin probabil sau că este foarte probabil să (aibă loc) se petreacă. Chiar mai mult, în cazul aruncării unui zar putem face previziuni de felul următor. Probabilitatea ca în 10 aruncări succesive să cadă "şase" de 2 ori este mult mai mare decât probabilitatea ca în trei aruncări consecutive să se obţină "şase" de două ori. Tacit am admis că zarul este un cub perfect, adică probabilitatea de a cădea pe oricare din cele şase feţe este aceeaşi. Un alt exemplu cu ajutorul căruia se pot fixa principalele reguli ce intervin în calculul probabilităţilor este şi extragerea bilelor colorate, dar identice, dintr-o urnă.

Să admitem că urna conţine n_1 bile de culoare 1, n_2 bile de culoarea 2, etc., în total fiind N culori, iar bilele diferind între ele numai prin culoare. Bila extrasă se introduce din nou în urnă, pentru ca extragerea următoare să se facă în aceleaşi condiţii. În felul acesta am fixat condiţiile experimentului precizând compoziţia conţinutului urnei şi regula de extragere. Deci, extrăgând o bilă, aceasta poate avea una din cele N culori diferite, adică

[1] alea (l.latină) = zar

sunt posibile N rezultate diferite. Fiecare rezultat se numeşte un *eveniment*, iar totalitatea acestor rezultate constituie un *colectiv* sau un *ansamblu*.

Să presupunem că repetăm operaţia de extragere de ν ori, exact în aceleaşi condiţii. În cele ν extrageri se va obţine de ν_1 ori culoarea 1, de ν_2 ori culoarea 2, etc. Operaţia de înregistrare a acestor numere se numeşte *efectuarea unei statistici a rezultatelor*. Numărul ν_i se numeşte *frecvenţa absolută* de apariţie a rezultatului cu numărul i. Raportul $\frac{\nu_i}{\nu}$ se numeşte *frecvenţa relativă* de apariţie a aceluiaşi eveniment. Având în vedere definiţiile, este evident că

(7.1) $$\nu_1+\nu_2+\ldots+\nu_N=\nu \quad \text{şi} \quad \frac{\nu_1}{\nu}+\frac{\nu_2}{\nu}+\ldots+\frac{\nu_N}{\nu}=1$$

şi observăm că $0\leq\frac{\nu_i}{\nu}\leq 1$.

Să ne imaginăm acum că repetăm şirul de experimente, efectuând ν^9 extrageri pentru primul şir, ν^{99} extrageri pentru al doilea, ν^{999} pentru al treilea, etc. Ca rezultat se vor înregistra statisticile: $\nu_1^9, \nu_2^9, \nu_3^9, \ldots, \nu_N^9$ pentru primul şir, $\nu_1^{99}, \nu_2^{99}, \ldots, \nu_N^{99}$ pentru al doilea, $\nu_1^{999}, \nu_2^{999}, \ldots, \nu_N^{999}$ pentru al treilea, etc. Dacă $\nu^9, \nu^{99}, \nu^{999}, \ldots$ sunt suficient de mari se constată că frecvenţele relative de apariţie a unui eveniment, în diferite şiruri de experimente, nu diferă mult între ele. Adică

(7.2) $$\frac{\nu_1^9}{\nu^9}\approx\frac{\nu_1^{99}}{\nu^{99}}\approx\frac{\nu_1^{999}}{\nu^{999}} \quad ; \quad \frac{\nu_2^9}{\nu^9}\approx\frac{\nu_2^{99}}{\nu^{99}}\approx\frac{\nu_2^{999}}{\nu^{999}} \quad ; \quad \text{etc.}$$

Deci, pentru numere mari de experimente, se constată o *stabilitate a frecvenţelor relative*. Această caracteristică fundamentală permite aplicarea calculului probabilităţilor la fenomenele naturii. *Numai ansamblurilor pentru care această stabilitate este realizată li se pot aplica metodele calculului probabilităţilor*. Pe baza acestei constatări se poate enunţa primul postulat al calculului probabilităţilor. Există un sistem de numere P_1, P_2, P_3, ... P_N, perfect determinat de structura sistemului considerat şi de condiţiile de experienţă, astfel încât dacă se repetă experimentul de un număr mare ν de ori, frecvenţa relativă $\frac{\nu_i}{\nu}$ de apariţie a evenimentului cu numărul i nu diferă mult de P_i ($P_i\approx\frac{\nu_i}{\nu}$). Cu alte cuvinte putem defini probabilitatea P_i de apariţie a evenimentului cu numărul i, ca limita la care tinde raportul dintre numărul ν_i de cazuri favorabile (de apariţie a evenimentului i) şi numărul total ν de încercări, când acesta din urmă tinde la infinit

(7.3) $$P_i=\lim_{\nu\to\infty}\frac{\nu_i}{\nu}.$$

Având în vedere relaţiile între frecvenţele relative, rezultă că

(7.4) $$0\leq P_i\leq 1 \quad \text{şi} \quad P_1+P_2+\ldots+P_N=1$$

ultima egalitate reprezentând *condiţia de normare*.

Dacă o mărime fizică ia valori depinzând de un eveniment întâmplător, care apare ca rezultat al unui experiment, acea mărime se numeşte *variabilă aleatorie*. Dacă există N evenimente ca rezultate posibile ale experimentului, atunci variabila aleatorie x poate lua una din valorile x_1, x_2, ... x_N, adică mărimea x va lua de ν_1 ori valoarea x_1, de ν_2 ori valoarea x_2, etc. *Valoarea medie* luată de mărimea x în şirul de experimente este dată de expresia

$$\bar{x}=\frac{\nu_1x_1+\nu_2x_2+\ldots+\nu_Nx_N}{\nu}=\frac{\nu_1}{\nu}x_1+\frac{\nu_2}{\nu}x_2+\ldots+\frac{\nu_N}{\nu}x_N.$$

Având în vedere definiţia probabilităţii, dată mai sus, putem scrie

(7.5) $$\bar{x}=P_1x_1+P_2x_2+\ldots+P_Nx_N.$$

Acest număr, numit *valoare medie statistică*, este perfect determinat de structura sistemului şi de condiţiile experimentului dat.

Nu toate evenimentele aleatorii sunt simple. Există şi *evenimente complexe*. Să presupunem că valorile x_1, x_2, x_3 sunt egale între ele şi le notăm cu $x' = x_1 = x_2 = x_3$. În acest caz media statistică a lui x se scrie

(7.6) $$x=(P_1+P_2+P_3)x'+P_4x_4+\ldots+P_Nx_N.$$

Aceasta înseamnă că probabilitatea ca mărimea x să ia valoarea x', adică x_1 sau x_2 sau x_3, este suma probabilităţilor de a lua fiecare valoare separat; $P' = P_1 + P_2 + P_3$. Aceasta este *legea de adunare a probabilităţilor*.

Dacă două, sau mai multe, *evenimente* sunt *independente* (de exemplu apariţia unei anumite cifre la aruncarea a două zaruri) atunci probabilitatea coincidenţei a două, sau mai multe, evenimente este egală cu *produsul probabilităţilor* de apariţie a fiecăruia dintre ele. Afirmaţia devine evidentă dacă ne referim la aruncarea a două zaruri identice independente. Probabilitatea ca un zar să cadă cu faţa "patru" este $\frac{1}{6}$, iar probabilitatea ca şi al doilea să cadă cu faţa "patru" este din nou $\frac{1}{6}$. Deci probabilitatea ca ambele zaruri să cadă cu aceeaşi faţă în sus este $P=P_1\cdot P_2=\frac{1}{6}\cdot\frac{1}{6}$.

Pentru analiza unor rezultate experimentale este util, uneori, să se calculeze diferenţele dintre valorile unei variabile aleatorii şi valoarea ei medie

$$\Delta x_1=x_1-\bar{x}\ ;\ \Delta x_2=x_2-\bar{x}\ ;\ \ldots\Delta x_N=x_N-\bar{x}.$$

Această mărime Δx se numeşte *abaterea* mărimii x de la valoarea ei medie. Observăm că valoarea medie a abaterii se anulează

(7.7) $$\overline{\Delta x}=\overline{(x-\bar{x})}=\bar{x}-\bar{x}=0.$$

Mai importantă este valoarea medie a pătratului abaterii, cantitate care se numeşte *abatere pătratică medie* şi o definim prin rel. (7.5)

(7.8) $$\overline{(\Delta x)^2}=\sum_{i=1}^{N} P_i(\Delta x_i)^2=\sum_{i=1}^{N} P_i(x_i-\bar{x})^2=\sum_{i=1}^{N} P_i(x_i^2-2x_i\bar{x}+\bar{x}^2)=$$
$$=\sum_{i=1}^{N} P_i x_i^2-2\bar{x}\sum_{i}^{N} P_i x_i+\bar{x}^2\sum P_i=\overline{x^2}-2\bar{x}\cdot\bar{x}+\bar{x}^2=\overline{x^2}-\bar{x}^2.$$

Prima expresie a lui $\overline{(\Delta x)^2}$ ne arată că este o mărime prin definiţie pozitivă, $\overline{(\Delta x)^2}\geq 0$. *Dispersia*, $\overline{(\Delta x)^2}$, se poate anula numai când toate valorile lui x sunt egale cu $\bar{x}$. De aceea dispersia constituie o măsură convenabilă a împrăştierii valorilor lui x. Uneori se utilizează (pentru că are dimensiunile unei lungimi) rădăcina pătrată a dispersiei, adică mărimea $\Delta x=\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$ numită *abatere standard*. Aceste noţiuni sunt frecvent utilizate în prelucrarea datelor experimentale, în cadrul erorilor întâmplătoare.

7.2. *Distribuţia Maxwell - Boltzmann*

După cum am menţionat în introducerea la acest capitol, pentru studiul statistic al unui ansamblu acesta trebuie definit prin precizarea structurii lui mecanice; natura particulelor şi a forţelor ce se exercită asupra lor. În primul rând trebuie să facem distincţie între sistemele formate din particule independente (gaz ideal) şi cele formate din particule ce interacţionează (gaze reale şi celelalte stări de agregare). Ne limităm, pentru început, la studiul sistemelor formate din *particule independente* precizând mai în detaliu particularităţile acestora.

Dacă presupunem particulele identice şi cu toate acestea discernabile (le putem deosebi unele de altele), fără a lua în considerare alte caracteristici (de ex.nr. cuantic de spin) vom stabili legea de distribuţie Maxwell - Boltzmann. Dacă particulele identice sunt indiscernabile şi au numărul cuantic de spin zero sau un număr întreg, se ajunge la distribuţia Bose - Einstein. Dacă particulele identice sunt indiscernabile, dar au numărul cuantic de spin semiîntreg, se ajunge la distribuţia Fermi - Dirac.

În cele ce urmează vom prezenta o metodă de stabilire a legii de distribuţie Maxwell - Boltzmann, pornind de la ideea discernabilităţii particulelor identice, cu toate că această ipoteză a lui Boltzmann conduce la unele contradicţii observate pentru prima dată de Gibbs.

7.2.1. Numărul de microstări compatibil cu o macrostare dată

Ne propunem să studiem un sistem format din N particule identice, dar discernabile. Presupunem că se cunosc poziţiile şi impulsurile (vitezele) iniţiale ale tuturor celor N particule (molecule) ce formează sistemul. Dacă

fiecare moleculă are f grade de libertate (translaţie, rotaţie, interne), starea ei va fi determinată prin f coordonate generalizate, q_1, q_2, ... q_f (în cazul punctelor materiale numai 3) şi f impulsuri conjugate p_1, p_2, p_3, ... p_f. Starea fiecărei molecule poate fi reprezentată printr-un punct într-un spaţiu cu 2f dimensiuni. Acest spaţiu 2f-dimensional se numeşte spaţiul mic al fazelor sau spaţiul μ. O microstare a sistemului va fi reprezentată în spaţiul μ printr-un ansamblu (un roi) de N puncte reprezentative.

Moleculele fiind independente (nu interacţionează între ele), înseamnă că fiecare are o energie bine determinată. Energia mecanică totală a fiecărei molecule este determinată de coordonate (energia potenţială) şi de impulsuri (energia cinetică). Deci moleculele care vor fi reprezentate în spaţiul μ prin puncte situate în "volumul elementar" dq_1, dq_2, ... dq_f, dp_1, dp_2, ... dp_f (în particular dx, dy, dz, dp_x, dp_y, dp_z) situat în jurul punctului de coordonate q_1, q_2, ... q_f, p_1, p_2, ... p_f vor avea energia cuprinsă în intervalul dintre ε şi ε + dε. Alegerea acestui "volum elementar" din spaţiul mic al fazelor (spaţiul μ) se face având în vedere două condiţii contradictorii: trebuie să fie destul de mic pentru a putea considera că oricărui punct reprezentativ din acest volum îi corespunde cu o bună aproximaţie energia ε, şi să fie destul de mare pentru a cuprinde un număr mare de puncte reprezentative, ca să putem utiliza metoda statistică. De aici rezultă că spaţiul μ va fi împărţit în celule inegale.

Dacă sistemul considerat este format din N molecule, atunci în celula nr.1 se vor afla N_1 puncte reprezentative ale moleculelor având fiecare energia ε_1, în celula nr.2 se vor afla N_2 puncte reprezentând N_2 molecule, fiecare cu energia ε_2, etc. Această repartizare a celor N puncte reprezentative în celule de energie constantă trebuie să satisfacă două condiţii: a) sistemul fiind considerat complet izolat, numărul de particule trebuie să rămână constant

(7.9) $$N = N_1 + N_2 + \ldots = \text{constant},$$

b) moleculele neinteracţionând între ele, energia sistemului se evaluează prin

(7.10) $$E = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + \ldots = \text{constant}$$

şi este constantă în virtutea izolării complete a sistemului.

Problema fundamentală a fizicii statistice constă în stabilirea modului cum se distribuie moleculele după energii. Cu alte cuvinte, cum se distribuie cele N puncte reprezentative în spaţiul mic al fazelor, adică aflarea funcţiei de distribuţie, sau a probabilităţii ca un punct reprezentativ să se afle într-un anumit volum elementar (cu o anumită energie ε_i) din spaţiul μ. Problema pare foarte complicată deoarece bănuim că funcţia de distribuţie va depinde de un număr foarte mare de parametri – toate coordonatele şi impulsurile ce caracterizează poziţia volumului elementar. Simplificarea se bazează pe un *postulat* ce poate fi formulat plecând de la unele constatări

experimentale, şi anume: proprietăţile unui sistem care se află în stare de echilibru termodinamic sunt perfect determinate dacă, în afara condiţiilor exterioare impuse sistemului se mai cunoaşte şi valoarea E a energiei sale totale. Ca urmare funcţia de distribuţie căutată va depinde numai de energie (condiţiile exterioare impuse fiind constante), iar dependenţa de coordonate şi impulsuri are loc numai prin intermediul energiei.

O altă afirmaţie cu caracter de postulat în mecanica statistică se referă la numărul de microstări prin care se realizează starea de echilibru termodinamic, starea macroscopică a sistemului. *Postulatul* afirmă că *starea de echilibru a sistemului macroscopic se realizează printr-un număr maxim de microstări*. Pentru a face afirmaţia mai intuitivă şi pentru a-i da o oarecare justificare să ne referim la cazul particular al distribuţiei moleculelor unui gaz ideal în cele două jumătăţi ale vasului în care se află. Existenţa haosului molecular face ca poziţia unei molecule să fie absolut întâmplătoare, deci putem utiliza regulile calculului probabilităţilor. Absenţa interacţiunilor face ca mişcarea unei molecule să fie independentă de mişcarea celorlalte. Deci vom proceda la distribuirea moleculelor identice, dar discernabile, în cele două jumătăţi ale vasului, aruncând o monedă.

TABELUL 7.1

Cele 16 moduri de distribuire a 4 bile (N=4) în două cutii

Cutia din stînga	Cutia din dreapta	Nr. de microstări prin care se realizează o macrostare
1 2 3 4		1
1 2 3	4	4
1 2 4	3	
1 3 4	2	
2 3 4	1	
1 2	3 4	6
1 3	2 4	
1 4	2 3	
2 3	1 4	
2 4	1 3	
3 4	1 2	
1	2 3 4	4
2	1 3 4	
3	1 2 4	
4	1 2 3	
	1 2 3 4	1

Ne putem imagina un număr mare de perechi de cutii identice şi acelaşi număr mare de seturi de bile (reprezentând moleculele). Aruncând moneda (o dată pentru fiecare bilă) distribuim fiecare set de bile în câte două cutii. În final facem statistica numărând bilele din cutiile din dreapta, de exemplu, şi înregistrând rezultatele. Dacă numărul de seturi de bile şi de cutii este mare vom constata o regularitate în distribuţie, care, pentru un sistem format din N = 4 molecule este reprezentat în Tabelul 7.1. Constatăm că există 16 posibilităţi de distribuire a celor 4 bile în cele două cutii egale. Observăm că *starea macroscopică de echilibru* (două bile într-o cutie şi două în cealaltă) *se realizează prin cel mai mare număr de microstări*. Generalizând, se vede uşor că numărul de microstări prin care se realizează o macrostare (numerele 1, 4, 6, 4, 1) sunt de fapt coeficienţii binomului lui Newton şi sunt exprimaţi prin formula pentru combinări de N obiecte luate câte n

$$w = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} = C_N^n. \tag{7.11}$$

Acest număr w, care se mai numeşte şi probabilitate sau *pondere termodinamică* (nu este o probabilitate matematică, fiind supraunitar) are valoarea maximă pentru o distribuţie uniformă ($n = \frac{N}{2}$). Este evident că la echilibru cele N molecule se vor distribui în mod egal în cele două jumătăţi ale vasului. În plus, *numărul de microstări w prin care se realizează starea de echilibru creşte foarte repede când creşte numărul de particule în sistem* (Tabelul 7.2). Pentru o valoare a lui N de ordinul de mărime al numărului lui Avogadro este evident că diferenţa între numărul de microstări corespunzătoare distribuţiei uniforme (de echilibru) şi numărul total de microstări devine foarte mică.

TABELUL 7.2

Numărul modurilor în care se pot distribui N molecule în cele două jumătăţi ale unui vas

N	Numărul de microstări $w = \frac{N!}{n!(N-n)!}$		
	n = N sau = 0	$n = \frac{N}{2}$	$\sum_n w_n$ (n = 0, 1, 2, ..., N)
4	2×1	6	16
10	2×1	252	1024
20	2×1	184756	1048576
100	2×1	$1{,}01 \times 10^{29}$	$1{,}27 \times 10^{30}$

Atragem atenţia că în alcătuirea tabelului 7.2 am considerat moleculele (bilele) discernabile. Dacă, de exemplu, numai două din cele 4 bile ar fi indiscernabile (1=2) numărul grupelor distincte care s-ar putea face cu cele 4 bile ar fi mai mic. (Microstarea 1 3 4 ar fi identică cu microstarea 2 3 4).

7.2.2. Relaţia lui Boltzmann între entropie şi ponderea termodinamică

Pentru a determina proprietăţile macroscopice ale unui sistem, utilizând legile fizicii statistice, trebuie să calculăm numărul de microstări compatibile cu o macrostare a sistemului considerat, adică ponderea termodinamică, pentru ca apoi să ajungem la legea de distribuţie a particulelor după energii. Să ne referim la un sistem izolat, format din N particule care nu interacţionează între ele şi având energia totală E_0. Considerând că toate particulele cu energia cuprinsă în intervalul $\varepsilon \div \varepsilon + d\varepsilon$ au aceeaşi energie, putem împărţi numărul total de molecule (particule) în grupe de particule cu aceeaşi energie. Astfel N_1 particule vor avea fiecare energia ε_1, N_2 vor avea fiecare energia ε_2, etc. A stabili legea de distribuţie a moleculelor (particulelor) după energii ar însemna să aflăm aceste numere: N_1, N_2, N_3, etc. Pentru aceasta vom afla mai întâi numărul modurilor în care se pot repartiza cele N particule în *m* grupe cu energiile ε_1, ε_2, ε_3, ... ε_m. Acest număr e dat de formula care exprimă numărul permutărilor când între cele N elemente există N_1 egale şi de un fel, N_2 egale şi de alt fel etc. Astfel aflăm ponderea termodinamică

(7.12) $$w = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \dots N_i! \dots N_m!}$$

cu precizarea că $N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_m = N$.

În conformitate cu postulatul prezentat în paragraful 7.2.1, starea de echilibru a sistemului este caracterizată prin valoarea maximă a ponderii termodinamice, iar din termodinamică ştim că starea de echilibru este caracterizată prin maximul entropiei sistemului izolat. Deci putem bănui existenţa unei relaţii între ponderea termodinamică w şi entropia S a sistemului, relaţie a cărei expresie ne propunem s-o aflăm.

Să considerăm două sisteme termodinamice izolate, caracterizate fiecare prin entropia S_1, respectiv S_2 şi ponderea termodinamică w_1, respectiv w_2. (Nu impunem condiţia de gaz ideal). Pe baza observaţiei de mai sus putem admite că între entropie şi ponderea termodinamică există o relaţie funcţionalăde forma

(7.13) $$S = f(w)$$

ceea ce ne permite ca pentru cele două sisteme să scriem

(7.14) $$S_1 = f_1(w_1) \quad \text{şi} \quad S_2 = f_2(w_2).$$

Ansamblul format din cele două sisteme va fi caracterizat prin entropia

(7.15) $$S = S_1 + S_2 = f(w)$$

şi ponderea termodinamică

(7.16) $$w = w_1 \cdot w_2$$

Ca urmare putem scrie

(7.17) $$f_1(w_1) + f_2(w_2) = f(w).$$

Derivând relaţia (7.17) în raport cu w_1 obţinem

$$\frac{df_1}{dw_1} = \frac{df}{dw}\left(\frac{dw}{dw_1}\right)_{w_2} = w_2\frac{df}{dw}$$

sau

(7.18) $$\frac{df_1}{dw_1} = w_2\frac{df}{dw}.$$

Derivând acum relaţia (7.18) în raport cu w_2, având în vedere că w_1 nu depinde de w_2 putem scrie

$$\frac{df}{dw} + w_2\frac{d^2f}{dw^2}\left(\frac{dw}{dw_2}\right)_{w_1} = \frac{df}{dw} + w_1 w_2\frac{d^2f}{dw^2} = 0$$

sau

(7.19) $$\frac{df}{dw} + w\frac{d^2f}{dw^2} = 0.$$

Făcând notaţia $\rho = \frac{df}{dw}$, relaţia (7.19) devine

$$\rho + w\frac{d\rho}{dw} = 0 \quad \text{sau} \quad \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dw}{w}$$

care prin integrare conduce la

(7.20) $$\ln\rho = -\ln w + \ln k$$

unde k este o constantă de integrare a cărei semnificaţie urmează să o precizăm.

Renunţând la logaritm în relaţia (7.20) şi revenind la funcţia f(w), obţinem

$$\rho = \frac{k}{w} = \frac{df}{dw}$$

de unde $df = k\frac{dw}{w}$ şi prin integrare

(7.21) $$f(w) = k\ln w + C,$$

iar în baza relaţiei (7.13) putem scrie

(7.22) $$\boxed{S = k\ln w}$$

constanta C putând fi lăsată la o parte deoarece entropia este definită până la o constantă arbitrară. Astfel (dacă C≠0), relaţia (7.22) nu ar fi compatibilă cu relaţia (7.17).

Relaţia (7.22) constituie faimoasa *formulă a lui Boltzmann*, stabilind legătura între termodinamică (entropie) şi fizică statistică (ponderea termodinamică). Constanta k nu este alta decât constanta lui Boltzmann, cum va rezulta din consecinţele ce decurg din această formulă. Relaţia lui Boltzmann permite extinderea noţiunii de entropie, care a fost definită pentru procese reversibile, sistemul fiind considerat în echilibru în orice moment. Ponderea termodinamică se poate defini şi pentru stările sistemului care nu corespund echilibrului termodinamic.

7.2.3. Distribuţia cea mai probabilă. Suma de stare

Importanţa extraordinară a formulei lui Boltzmann constă în faptul că permite calcularea şi a expresiilor celorlalte funcţii caracteristice (energia liberă, entalpia liberă), nu numai a entropiei, plecând de la considerente statistice. În primul rând să transformăm, cu ajutorul formulei lui Stirling ($\ln x! \approx x\ln x - x$ sau $x! \approx x^x e^{-x}$), relaţia (7.12) care exprimă ponderea termodinamică

(7.23)
$$w = \frac{N!}{N_1! \ldots N_i! \ldots N_m!} = \frac{N^N e^{-N}}{\Pi_i N_i^{N_i} e^{-(N_1+\ldots+N_m)}} = \frac{N^N}{\Pi_i N_i^{N_i}}.$$

Introducând această expresie în formula lui Boltzmann (7.22) rezultă expresia entropiei

(7.24)
$$S = k \ln w = k\left(N \ln N - \sum_{i=1}^{m} N_i \ln N_i \right)$$

reprezentând entropia unui sistem izolat format din N particule ce nu interacţionează între ele.

Acum ne putem pune problema stabilirii legii de distribuţie a particulelor după energii, adică stabilirea numărului de particule N_i care au energia ε_i. Pentru aceasta trebuie să scriem că entropia (ca şi ponderea termodinamică) a unui sistem izolat, în stare de echilibru, are valoarea maximă. Dar, în plus, trebuie să mai scriem că numărul de particule din sistem rămâne constant şi energia totală (neglijând energia de interacţiune a particulelor) rămâne constantă

(7.25)
$$\sum_{i=1}^{m} N_i = N = \text{const.}$$
$$\sum_{i=1}^{m} N_i \varepsilon_i = E = \text{const.}$$

Observaţie: Ultima condiţie limitează posibilităţile de distribuţie a particulelor, după cum se vede în cazul particular prezentat în tabelul 7.3. Cele 4 molecule pe care le notăm cu a,b,c,d se pot distribui pe cele 4 nivele energetice cu energiile $\varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon$, $\varepsilon_3 = 2\varepsilon$ şi $\varepsilon_4 = 3\varepsilon$ numai în aşa fel încât energia totală a celor patru particule să rămână $E_0 = 3\varepsilon$. Observăm că cele patru

particule au fost considerate discernabile, deşi pot fi moleculele aceluiaşi gaz. Dacă nu ar fi discernabile, cele patru microstări, de exemplu, ar coincide, formând o singură microstare.

TABELUL 7.3

$\varepsilon_1 = 0$				$\varepsilon_2 = \varepsilon$	$\varepsilon_3 = 2\varepsilon$	$\varepsilon_4 = 3\varepsilon$			
a	b	c							d
a	b		d					c	
a		c	d				b		
	b	c	d			a			
a	b			c	d				
a	b			d	c				
a		c		b	d				
a		c		d	b				
a			d	b c	c				
a			d	c	b	→ etc.			

Problemele de extremum condiţionat, ca aceea menţionată mai sus, se rezolvă utilizând metoda lui Lagrange. Mai întâi se calculează variaţia relaţiei de bază (7.24) şi a condiţiilor (7.25)

$$\partial S = k\{\partial N \ln N + N\partial(\ln N) - \sum_{i=1}^{m} [\partial N_i \ln N_i + N_i \partial(\ln N_i)]\} = 0$$

sau

$$-k \sum_{i=1}^{m} (\ln N_i + 1)\partial N_i = 0 \; ; \; k \neq 0 \quad \text{şi}$$

(7.26)
$$\sum_i \partial N_i = 0$$
$$\sum_i E_i \partial N_i = 0$$

Înmulţind prima din relaţiile (7.26) cu -1, a doua cu α-1 şi a treia cu β, şi adunându-le obţinem

(7.27)
$$\sum_{i=1}^{m} (\ln N_i + \alpha + \beta E_i)\partial N_i = 0$$

Cum ∂N_i este diferit de zero şi logaritmul este pozitiv indiferent de indice, rezultă că paranteza din sumă trebuie să se anuleze pentru fiecare indice

$$\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0 \quad \text{sau}$$

(7.28) $$\boxed{N_i = e^{-(\alpha+\beta E_i)}}$$

Am obţinut astfel numerele de particule N_i (i = 1, 2, ... m), deci *legea de distribuţie a particulelor după energii*. Constantele α şi β se determină din condiţiile impuse sistemului. Din prima relaţie (7.25) rezultă expresia constantei α

$$N = \sum_{i=1}^{m} N_i = e^{-\alpha} \cdot \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i} \quad \text{şi de aici} \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i}}.$$

Ca urmare legea de distribuţie (7.28) se poate scrie sub forma

(7.29) $$N_i = \frac{N e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i}}.$$

Pentru determinarea constantei β vom calcula variaţia entropiei plecând de la expresia (7.24) şi o vom identifica cu expresia corespunzătoare din termodinamică. Introducând pe N_i din (7.29) în (7.24) obţinem

$$S = k\left\{N \ln N - \sum_{i=1}^{m}\left[\frac{N e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i}} \cdot \left(\ln N - \beta E_i - \ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i}\right)\right]\right\}$$

şi în final

(7.30) $$S = k\beta E + kN \ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i}.$$

Până aici sistemul considerat de noi a fost presupus izolat, deci energia lui **E** şi numărul de particule N rămâneau constante. În cazul mai general, când sistemul poate schimba energie şi particule cu mediul exterior, putem calcula variaţia entropiei funcţie de variaţia energiei şi a numărului de particule

(7.31) $$dS = k\beta dE + kNd\left(\ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i}\right) + k \ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i} dN.$$

Această expresie a variaţiei entropiei trebuie să fie identică cu cea dată de relaţia termodinamică

(7.32) $$dS = \frac{dU + pdV - \zeta dN}{T}$$

în care $\zeta = \frac{\mu}{N_A}$ este potenţialul chimic raportat la o singură particulă, iar U are aceeaşi semnificaţie ca şi E în relaţia (7.31). Prin identificarea coeficienţilor variabilelor din cele două relaţii rezultă

$$k\beta = \frac{1}{T} \quad \text{sau} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

(7.33) $$\frac{pdV}{T} = kNd\left(\ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i}\right)$$

$$-\frac{\zeta}{T} = k \ln \sum_{i=1}^{m} e^{-\beta E_i}.$$

Din prima relaţie (7.33) se determină constanta $\beta = \frac{1}{kT}$ şi se constată, dimensional, că în relaţia (7.20) am introdus, de fapt, constanta lui Boltzmann. Din a treia relaţie se poate stabili o legătură între potenţialul chimic ζ şi constanta α. Într-adevăr

(7.34) $$\zeta = -kT(\ln N + \alpha) \quad \text{şi} \quad e^{-\alpha} = Ne^{+\zeta/kT}$$

ceea ce ne permite să scriem legea de distribuţie (7.55) sub forma

(7.35) $$N_i = Ne^{\zeta/kT} \cdot e^{-E_i/kT}.$$

Observăm că în expresia entropiei (7.30), ca şi în relaţiile următoare, apare suma $Z = \sum_{i=1}^{m} e^{-\varepsilon_i/kT}$ numită *sumă de stare* sau *funcţie de partiţie*. Dacă se cunoaşte suma de stare se pot calcula expresiile funcţiilor caracteristice definite în termodinamică.Entropia devine

(7.36) $$S = \frac{U}{T} + kN \ln Z$$

iar energia liberă capătă expresia

(7.37) $$F = -kNT \ln Z.$$

7.2.4. Aplicaţii. Gazul ideal monoatomic

Pentru a sublinia generalitatea metodei statistice prezentată mai sus vom arăta cum din relaţia (7.29) scrisă sub forma

(7.38) $$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

se pot deduce legile ce guvernează comportarea gazului ideal: distribuţia Maxwell, adică distribuţia moleculelor după viteze, formula lui Boltzman care ne dă distribuţia moleculelor într-un câmp de forţe omogen, ecuaţia de stare a gazului ideal, funcţiile caracteristice - energia liberă, entropia, etc.

a) *Distribuţia Maxwell*. Legea de distribuţie a moleculelor după energii (rel.7.38) ne dă probabilitatea ca o moleculă să aibă energia E_i, ceea

ce înseamnă că punctul ei reprezentativ să se afle în celula i din spaţiul μ. Pentru sistemele macroscopice, nivelele energetice (energiile) pe care le poate ocupa (avea) o particulă sunt atât de apropiate între ele încât putem considera că variaţia energiei este continuă. (Numărul de nivele energetice pe care se distribuie moleculele este mai mare decât numărul moleculelor). Ca urmare relaţia (7.38) trebuie scrisă sub altă formă, înlocuind *suma de stare* de la numitor cu *integrala stărilor*. Pentru *gazul ideal monoatomic* ştim că energia particulelor depinde de cele trei componente ale impulsului (energia cinetică) şi de cele trei coordonate (energia potenţială de interacţiune cu câmpul exterior). Deci relaţia (7.38) devine

$$\frac{dN}{N}=\frac{e^{-\varepsilon(x,y,z,p_x,p_y,p_z)/kT}\cdot dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z}{\int\cdots\int e^{-\varepsilon(x,y,z,p_x,p_y,p_z)/kT}\cdot dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z} \tag{7.39}$$

în care dN este numărul de particule care au punctul reprezentativ în volumul elementar $dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z$, în spaţiul μ, cu 6 dimensiuni. Scriind energia ca funcţie de coordonate şi impulsuri

$$\varepsilon=\frac{p_x^2}{2m}+\frac{p_y^2}{2m}+\frac{p_z^2}{2m}+\varepsilon_{(p)}(x,y,z) \tag{7.40}$$

expresia (7.39) se poate separa într-un produs de doi factori; unul care depinde numai de impulsuri şi unul care depinde numai de coordonate.

$$\frac{dN}{N}=\frac{e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mkT}\cdot dp_x\,dp_y\,dp_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty}e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mkT}\cdot dp_x\,dp_y\,dp_z}\cdot\frac{e^{-E_p(x,y,z)/kT}\cdot dx\,dy\,dz}{\iiint_{-\infty}^{+\infty}e^{-E_p(x,y,z)/kT}\cdot dx\,dy\,dz}. \tag{7.41}$$

Dacă ne interesează numai distribuţia moleculelor după impulsuri, indiferent de poziţia lor în spaţiu, vom integra expresia (7.41) în raport cu coordonatele x, y, z pe întreg spaţiul şi obţinem

$$\frac{dN_p}{N}=\frac{e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mkT}\cdot dp_x\,dp_y\,dp_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty}e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mkT}\cdot dp_x\,dp_y\,dp_z}. \tag{7.42}$$

Calculând integralele de la numitor (conform anexei A1) obţinem distribuţia după impulsuri

$$\frac{dN_p}{N}=\frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}}\cdot e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mkT}\cdot dp_x\,dp_y\,dp_z. \tag{7.43}$$

Înlocuind elementul de volum $dp_x dp_y dp_z$ prin elementul de volum în coordonate sferice, $4\pi p^2 dp=4\pi m^2 v^2 d(mv)$, obţinem expresia cunoscută a distribuţiei Maxwell,

$$\frac{dN_v}{N}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2 e^{-mv^2/2kT}\cdot dv \tag{7.44}$$

b) *Distribuţia spaţială a moleculelor*. Dacă pentru acelaşi gaz ideal în echilibru termodinamic nu ne interesează distribuţia moleculelor după impulsuri ci numai distribuţia lor spaţială în câmpul de forţe extern, atunci integrăm relaţia (7.41) în raport cu impulsurile şi obţinem distribuţia după coordonate

$$\frac{dN_{(x,y,z)}}{N}=\frac{e^{-E_p(x,y,z)/kT}dx\,dy\,dz}{\iiint_{-\infty}^{+\infty}e^{-E_p(x,y,z)/kT}dx\,dy\,dz}. \tag{7.45}$$

În cazul particular al gazului ideal în câmpul gravitaţional de acceleraţie g, energia potenţială a particulei are expresia mgz şi relaţia (7.45) devine

$$\frac{dN_z}{N}=\frac{mg}{kT}\cdot e^{-mgz/kT}\cdot dz. \tag{7.46}$$

Deoarece concentraţia moleculelor este proporţională cu probabilitatea de a găsi o moleculă în acel loc (acea regiune) din spaţiu, putem scrie

$$\frac{n(z)}{n(o)}=\frac{\frac{dN_z}{N}}{\frac{dN_o}{N}} \tag{7.47}$$

şi ca urmare obţinem *formula lui Boltzmann* care ne dă distribuţia moleculelor în înălţime

$$n(z)=n(o)e^{-mgz/kT}. \tag{7.48}$$

c) *Ecuaţia de stare a gazului ideal*. Plecând de la relaţia termodinamică $p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ şi calculând energia liberă conform relaţiei (7.37) se poate stabili ecuaţia de stare a gazului ideal. Energia particulelor variind continuu, vom înlocui suma de stare $\sum_{i=1}^{m}e^{-E_i/kT}$ cu integrala stărilor şi energia liberă capătă expresia

$$F=-kNT\ln\left[\iiint_V dxdydz\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-p_x^2/2mkT}dp_x\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-p_y^2/2mkT}dp_y\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-p_z^2/2mkT}dp_z\right]. \tag{7.49}$$

Calculând integralele (conform anexei A1.) obţinem

$$F=-kNT\ln\left[V\cdot(2\pi mkT)^{3/2}\right] \tag{7.50}$$

şi prin derivare în raport cu volumul se ajunge la ecuaţia de stare

$$p=kNT\frac{1}{V}=nkT=\frac{\nu RT}{V}. \tag{7.51}$$

Rezultatele obţinute în aceste aplicaţii sunt încă o dovadă că în relaţia (7.20) am introdus, prin integrare, constanta lui Boltzmann, k.

d) *Entropia gazului ideal. Paradoxul lui Gibbs*

Pentru a calcula entropia gazului ideal se utilizează relaţia $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, iar energia liberă o avem deja calculată (v.rel.7.50). Deci

(7.52) $$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kN \ln V + \frac{3}{2}kNT + \frac{3}{2}kN + \frac{3}{2}kN \cdot \ln(2\pi mk);$$

cu observaţia că ultimii doi termeni reprezintă o constantă. Introducând constanta universală a gazelor, $R = k\frac{N}{\nu}$, expresia entropiei devine:

(7.53) $$S = \nu R \ln V + \frac{3}{2}\nu R \ln T + \text{const.}$$

Rezultatul coincide cu cel obţinut în termodinamică, ceea ce ar confirma corectitudinea metodei utilizate, dar este limitată la sistemul de particule independente. În plus, aşa cum a arătat Gibbs (1876), utilizarea expresiei entropiei dată de relaţia (7.52) conduce la un rezultat paradoxal. Deci metoda nu este corectă. Acest paradox se referă la calculul variaţiei entropiei în urma difuziei gazelor.

În procesul de difuzie reciprocă a două gaze diferite este de aşteptat o creştere a entropiei, procesul fiind ireversibil. Presupunând că luăm câte un mol din fiecare gaz aflat la presiunea p şi temperatura T, ocupând volume V egale, dar separate din peretele 1-2, entropia fiecărui gaz, înainte de difuzie, va fi dată de relaţia

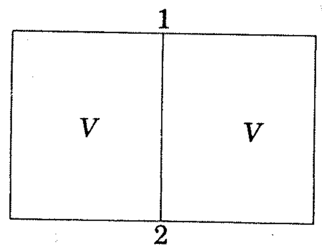


Fig. 7.1

$$S^i = R \ln V + \frac{3}{2}R \ln T + \text{Const.}$$

Entropia întregului sistem format din cei doi moli de gaz, tot înainte de difuzie este

(7.54) $$S_t^i = 2S^i = 2R \ln V + 2\frac{3}{2}R \ln T + 2 \cdot \text{Const.}$$

Îndepărtând peretele 1-2, gazele difuzează şi fiecare va ocupa volumul 2V. Entropia pentru fiecare din cele două gaze, după difuzie va fi

$$S^d = R \ln 2V + \frac{3}{2}R \ln T + \text{Const.}$$

iar entropia totală, pentru ambele gaze, după difuzie este

(7.55) $$S_t^d = 2S^d = 2R \ln 2V + 2 \cdot \frac{3}{2}R \ln T + 2 \cdot \text{Const.}$$

Creşterea entropiei în urma procesului de difuzie este dată de diferenţa relaţiilor (7.54) şi (7.55)

(7.56) $$S_t^d = S_t^i = \Delta S = 2R \ln 2 > 0.$$

Acest rezultat este în concordanţă cu experienţa. Paradoxul apare în momentul când cele două gaze considerate, şi lăsate să difuzeze, sunt identice. În acest caz, starea sistemului înainte şi după difuzie este aceeaşi, deci va avea aceeaşi entropie, iar diferenţa ΔS trebuie să fie nulă. Singura explicaţie a acestei neconcordanţe este aceea că am greşit ceva la deducerea expresiei entropiei (rel. 7.52).

Gibbs a arătat că paradoxul se datorează faptului că am considerat particulele (moleculele) *discernabile*. Dacă particulele *nu sunt discernabile*, prin permutarea lor nu se obţin microstări distincte ale sistemului. Deci numărul de microstări w trebuie redus, eliminând pe cele obţinute prin permutarea celor N molecule între ele. Adică vom împărţi cu N! şi obţinem

(7.57) $$w = \frac{1}{N_1!\,N_2!\ldots N_m!}.$$

Să deducem expresia entropiei gazului ideal plecând de la această expresie a ponderii termodinamice.

Urmând aceeaşi cale, utilizând aproximaţia lui Stirling şi formula lui Boltzmann obţinem expresia entropiei

(7.58) $$S = k\left[N - \sum_{i=1}^{m} N_i \cdot \ln N_i\right].$$

Introducând expresia lui N_i din relaţia (7.28) şi având în vedere condiţia (7.25), expresia entropiei devine

(7.59) $$S = kN + kN\alpha + \frac{E}{T}$$

în care am înlocuit pe β cu expresia lui, 1/kT.

Pentru a calcula entropia gazului ideal monoatomic, funcţie de volum şi temperatură, utilizăm acelaşi procedeu ca mai sus.

Scriem relaţia (7.59) sub forma

(7.60) $$TS = kNT + kN\alpha T + E$$

şi de aici avem expresia energiei libere

(7.61) $$F = -kNT - kNT\alpha.$$

Introducând expresia lui α din relaţia (7.28) obţinem forma finală a energiei libere

(7.62) $$F = -kNT + kNT \ln N - kNT \ln \sum e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Suma de stare, adică integrala de stare pentru gazul ideal a fost calculată anterior (rel. 7.49), şi înlocuind rezultatul avem

$$F = -kNT + kNT \ln N - kNT \ln\left[V \cdot (2\pi mkT)^{3/2}\right]$$

şi entropia are expresia dată de $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

(7.63) $$S = kN\ln\frac{V}{N}+\frac{3}{2}kN\ln T+\frac{5}{2}kN+\frac{3}{2}kN\ln(2\pi mk).$$

Cu această expresie a entropiei gazului ideal în locul relaţiei (7.52), să procedăm la calculul variaţiei entropiei de difuzie a doi moli din acelaşi gaz. Înainte de difuzie, entropia gazului din fiecare volum V (la aceeaşi presiune şi temperatură) este

$$S^i = kN_A\ln\frac{V}{N_A}+\frac{3}{2}kN_A\ln T+\frac{5}{2}kN_A+\frac{3}{2}kN_A\ln(2\pi mk).$$

Entropia întregului sistem, înainte de difuzie este

$$S_t^i = 2S^i = 2kN_A\ln\frac{V}{N_A}+2\frac{3}{2}kN_A\ln T+2\cdot \text{Const}.$$

După difuzie scriem entropia a doi moli de gaz în volumul 2V, conform relaţiei (7.63)

$$S_t^d = k2N_A\cdot\ln\frac{2V}{2N_A}+\frac{3}{2}k2N_A\ln T+\frac{5}{2}k2N_A+\frac{3}{2}k2N_A\ln(2\pi mk).$$

Rezultă evident,

$$S = S_t^d - S_t^i = 0.$$

Deci considerând moleculele indiscernabile, am eliminat paradoxul lui Gibbs.

Rezolvarea riguroasă a acestei probleme, ca şi cea privind evaluarea constantei din expresia entropiei, se va face în cadrul statisticii cuantice.

CAPITOLUL 8

FENOMENE DE TRANSPORT ÎN GAZE

Sistemele fizice la care ne-am referit până acum, atât din punct de vedere cinetico-molecular cât şi din punct de vedere termodinamic erau sisteme omogene în stare de echilibru, adică toţi parametrii de stare rămâneau constanţi în timp şi egali cu valorile lor medii. În astfel de sisteme nu există fluxuri staţionare. Cunoaşterea funcţiei de distribuţie a moleculelor permite calculul parametrilor macroscopici ai sistemului în starea de echilibru dată.

În acest capitol ne vom referi la sisteme care nu sunt în echilibru. De exemplu, dacă un sistem prezintă neuniformităţi, de temperatură sau densitate, atunci sistemul va evolua din această stare de neechilibru într-o stare de echilibru sau către o stare staţionară. În starea de echilibru neuniformităţile dispar, dar în starea staţionară acestea capătă valori constante în timp. Evoluţia sistemului dintr-o stare de neechilibru spre starea de echilibru se face în sensul scăderii neuniformităţilor.

Dacă neuniformitatea este de densitate, apare un transport de masă, de molecule, până ce densitatea se uniformizează. Dacă există o neuniformitate de temperatură, apare un transport de energie în sensul uniformizării temperaturii, iar dacă există o neuniformitate de mişcare ordonată, de impuls, atunci se produce un transport de impuls până ce dispare neuniformitatea. Procesele acestea în care apare un transport de masă, energie sau impuls în sensul eliminării neomogenităţilor sistemului termodinamic, poartă numele de fenomene de transport.

Neuniformităţile care provoacă fenomenele de transport determină forţele termodinamice. Sub acţiunea forţei termodinamice în sistemul termodinamic apare un flux sau un curent al parametrului care variază. Prin densitatea curentului de difuzie se înţelege cantitatea de substanţă transportată în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă dispusă perpendicular pe direcţia de transport.

(8.1) $$J=\frac{1}{S}\cdot\frac{dM}{dt}.$$

Fenomenele de transport au loc cu intensităţi diferite în orice substanţă, în stare solidă, lichidă sau gazoasă. Noi ne vom ocupa în primul rând de starea gazoasă pentru care calculele sunt mai simple.

A studia fenomenele de transport din punct de vedere cinetico-molecular înseamnă a stabili o legătură între coeficienţii de transport, mărimi macroscopice măsurabile, şi mărimile microscopice caracteristice moleculelor sistemului. Pentru aceasta trebuie să cunoaştem proprietăţile moleculelor constituente şi legile lor de mişcare în ansamblu, legile de distribuţie statistică.

Cu toate că în cazul fenomenelor de transport, sistemul nu este uniform şi nu este în echilibru termic, deci nu se supune statisticii Maxwell, noi vom presupune că abaterea de la starea de echilibru nu este mare şi că aplicând statistica Maxwell nu vom face o eroare inadmisibilă.

8.1. Ciocniri intermoleculare

În teoria cinetico-moleculară simplă se pot obţine unele rezultate corecte fără a lua în considerare, în mod direct, ciocnirile între molecule, cum am procedat la deducerea formulei fundamentale P = nkT. În realitate noi am presupus existenţa ciocnirilor prin care se realizează starea de echilibru a gazului. Dacă într-un gaz în stare de echilibru am introduce un număr de molecule cu viteză mai mare (venind dinspre un perete cu temperatura mai ridicată) atunci se strică starea de echilibru căci moleculele nu mai sunt distribuite după viteze conform legii lui Maxwell. După un număr de ciocniri cu alte molecule se produce un schimb de energie şi în final se ajunge la o nouă stare de echilibru. S-a produs un transport (sau un transfer) de căldură.

Din experienţă ştim că transportul de căldură, dintr-o regiune cu temperatura gazului ridicată într-o regiune cu temperatura mai coborâtă, se face destul de lent, deşi moleculele au viteze de ordinul sutelor de metri pe secundă. Fenomenul se explică prin faptul că o moleculă se ciocneşte de un număr mare de ori în timp de o secundă, din cauza distanţelor relativ mici între molecule. În acelaşi mod se explică şi viteza redusă a fenomenului de difuzie. Întrepătrunderea a două gaze este împiedicată de ciocnirile frecvente între molecule urmate de schimbarea direcţiei de mişcare a moleculelor. Deci ciocnirile intermoleculare joacă un rol esenţial în fenomenele de transport şi numai luându-le în considerare vom reuşi să dăm o explicaţie acestor fenomene.

Pentru a lua în considerare şi ciocnirile între molecule trebuie să aducem unele completări modelului gazului ideal, în care moleculele sunt considerate puncte materiale. Vom considera moleculele ca având dimensiuni, în primă aproximaţie fiind sferice. Rezultatul ciocnirii a două molecule identice este schimbarea direcţiei lor de mişcare. Aceasta se datoreşte existenţei forţelor de respingere care se manifestă la distanţe foarte mici.

Distanţa minimă până la care se pot apropia centrele a două molecule identice o considerăm drept diametru al moleculei. Mai presupunem că la distanţe mai mari decât 2r moleculele nu interacţionează. Astfel am introdus modelul sferelor rigide, asemănând moleculele cu nişte bile care se ciocnesc între ele după legile mecanicii clasice.

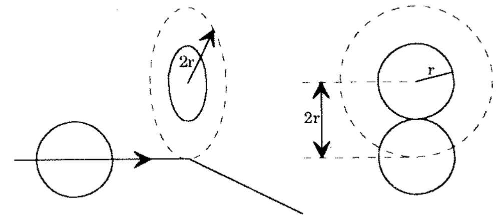


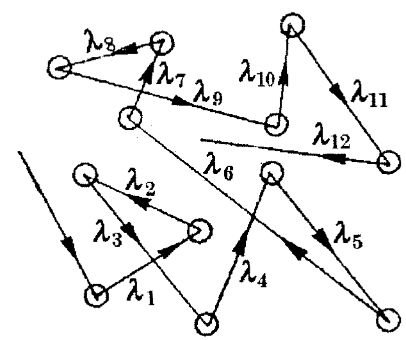
Fig. 8.1

Dat fiind că toate moleculele se află într-o mişcare haotică şi continuă, în studiul proceselor de ciocnire vom lua în consideraţie viteza mişcării relative, una faţă de alta, a moleculelor.

8.1.1. Drum liber mediu. Secţiune efectivă de ciocnire

În condiţiile haosului molecular, toate moleculele se ciocnesc între ele parcurgând traiectorii rectilinii ale căror direcţii se modifică după fiecare ciocnire. Între două ciocniri succesive moleculele parcurg drumuri libere de lungimi diferite $\lambda_1, \lambda_2, \dots \lambda_n$.

Valoarea medie a drumului liber se defineşte prin media aritmetică a drumurilor libere parcurse de moleculă. Dacă molecula parcurge în unitatea de timp, un număr mediu $\bar{\nu}$ de drumuri libere, egal cu numărul mediu de ciocniri în unitatea de timp, $\bar{Z} = \bar{\nu} + 1$, rezultă că viteza medie a moleculelor este



$$\bar{v} = \bar{\nu}\bar{\lambda} = \bar{Z} \cdot \bar{\lambda}.$$

Fig. 8.2

Calculul drumului liber mediu se reduce la calculul numărului mediu de ciocniri în unitate de timp $\bar{Z}$. Presupunem că toate moleculele sunt imobile cu excepţia uneia pe care o urmărim noi şi care se mişcă cu viteza relativă medie $\bar{v}_r$. Gazul ideal este suficient de rarefiat pentru ca apariţia ciocnirilor multiple să fie foarte puţin probabilă.

Ciocnirea între două molecule se consideră că are loc dacă aceasta se apropie la o distanţă mai mică de 2r, r fiind raza efectivă a moleculei, iar distanţa 2r se numeşte diametru efectiv de ciocnire a moleculelor.

Dacă o moleculă se deplasează cu viteza relativă medie $\overline{v_r}$, ea va parcurge într-o secundă spaţiul $\overline{v_r} \cdot (1s)$, în raport cu celelalte molecule. În acest timp va ciocni toate moleculele care se află cu centrul în interiorul cilindrului de lungime $\overline{v_r}$ şi raza 2r.

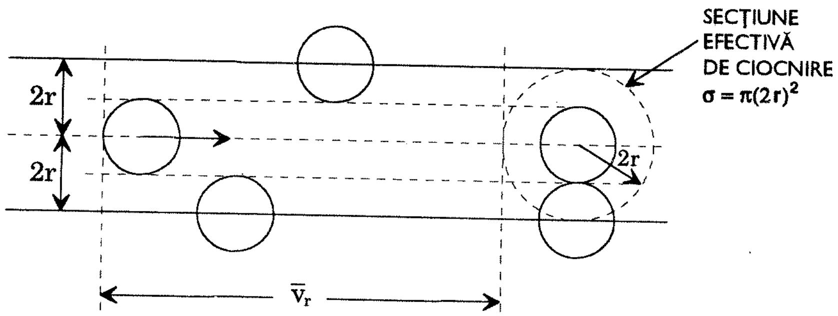


Fig. 8.3

Presupunem că traiectoria rămâne rectilinie în acest timp deşi este modificată prin ciocniri. Notând cu *n* numărul de molecule în unitatea de volum, numărul de ciocniri în unitatea de timp este

$$\overline{Z} = n \cdot \pi \cdot (2r)^2 \cdot \overline{v_r}.$$

Deci drumul liber mediu este

(8.2) $$\overline{\lambda} = \frac{\overline{v}}{\overline{Z}} = \frac{\overline{v}}{n \cdot \pi (2r)^2 \cdot \overline{v_r}}.$$

Dacă luăm în considerare mişcarea relativă a moleculelor, viteza relativă a moleculei 1 faţă de molecula 2 are expresia

$$v_r^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 \cdot v_2 \cos\theta_{12}.$$

Mediind pe toate moleculele în mişcare dezordonată obţinem

$$\overline{v_r^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} - 2\overline{v_1 v_2 \cos\theta_{12}} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2} \approx 2\overline{v^2}.$$

În limita aproximaţiei $\overline{v}^2 \approx \overline{v^2}$ putem scrie că

$$\overline{v_r} \approx \sqrt{2} \cdot \overline{v}.$$

Exprimând (în 8.2) viteza relativă medie prin viteza medie, obţinem

$$\overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\, n \cdot \pi \cdot (2r)^2}.$$

Notând secţiunea efectivă de ciocnire cu $\sigma = \pi \cdot (2r)^2$ expresia drumului liber mediu devine:

(8.3) $$\overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \sigma}$$

cunoscută ca relaţie a lui Maxwell, care permite calculul valorii secţiunii efective pe baza măsurătorilor de drum liber mediu.

Această relaţie ne permite să evaluăm ordinul de mărime al drumului liber mediu dacă facem unele ipoteze cu privire la diametrul moleculelor. De exemplu, considerând diametrul unei molecule ca fiind 4.10^{-8} cm, secţiunea efectivă de ciocnire este aproximativ 5.10^{-15} cm^2. În condiţii normale de presiune şi temperatură, într-un centimetru cub de gaz există $2{,}7.10^{19}$ molecule. Deci drumul liber mediu este de ordinul a $5{,}10^{-6}$ cm, ceea ce reprezintă aproximativ 200 diametre moleculare.

Deoarece la temperatura constantă presiunea este proporţională cu numărul de particule din unitatea de volum (P = nkT), rezultă că $\overline{\lambda}$ variază invers proporţional cu presiunea. La presiunea de 1 torr, drumul liber mediu va fi de 760 ori mai mare decât la presiunea atmosferică, adică $3{,}8.10^{-3}$ cm. La o presiune de ordinul 10^{-4} torr, drumul liber mediu devine de ordinul a 40 cm. Aceste evaluări nu sunt decât nişte aproximări ale ordinului de mărime al drumului liber mediu, deoarece valoarea secţiunii efective este greu de apreciat. Dacă moleculele ar fi sfere rigide aşa cum am presupus tacit în evaluările de mai sus, atunci n-ar mai fi nici o problemă. În realitate interacţiunile moleculare se manifestă şi înainte de momentul ciocnirii, a schimbării sensului de mişcare, şi aceasta duce la apariţia unor efecte suplimentare care nu pot fi explicate în cadrul modelului sferelor rigide.

La temperaturi joase, când energia cinetică medie a moleculelor (kT) este comparabilă cu energia potenţială (ε) de interacţiune în timpul ciocnirii, se manifestă forţele de atracţie între molecule. Dacă două molecule trec la o distanţă mică una faţă de alta (totuşi distanţa între centrele lor fiind mai mare decât 2r) ele se vor atrage, deci se ciocnesc, ceea ce nu s-ar fi întâmplat între două molecule care nu interacţionează. Ca rezultat secţiunea efectivă de ciocnire este mai mare; drumul liber mediu devine mai scurt.

La temperaturi ridicate, energia cinetică a moleculelor este mare şi în timpul ciocnirii moleculele se apropie la distanţe mai mici decât 2r între centrele lor. Moleculele pot fi considerate ca sfere elastice. Deci nu putem atribui o valoare precisă diametrului moleculei, ci vom vorbi de distanţa minimă la care se pot apropia ca o măsură a diametrului efectiv. În evaluarea acestor corecţii se ia în considerare faptul că nu toate ciocnirile sunt centrale, deci în timpul ciocnirii moleculele se vor apropia la distanţe diferite.

Rezultatul acestor două acţiuni, de atracţie şi de respingere între molecule, duce la o reducere a secţiunii efective de ciocnire cu creşterea temperaturii ($kT > \varepsilon$), deci la o creştere a drumului liber mediu.

8.1.2. Distribuţia drumului liber

Distanţa parcursă de moleculele unui gaz între două ciocniri succesive, deci drumul liber, nu este acelaşi pentru toate moleculele la un moment dat şi nici pentru o moleculă dată nu este mereu acelaşi. În considerentele anterioare am utilizat un drum liber mediu.

Intuitiv ne aşteptăm ca drumurile cele mai probabile să fie cele scurte, iar cele lungi să fie foarte puţin probabile, cu alte cuvinte un număr mare de molecule vor parcurge distanţe scurte fără ciocnire, dar numai un număr foarte mic vor parcurge distanţe lungi fără ciocnire cu alte molecule. În aceste condiţii este natural să ne punem întrebarea câte molecule din numărul total, parcurg fără ciocniri o anumită distanţă? Răspunzând la această întrebare vom stabili legea de distribuţie a drumului liber.

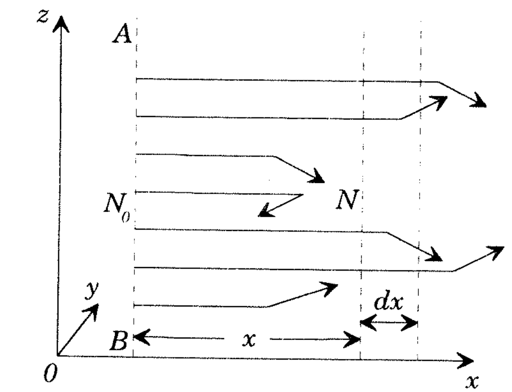


Fig. 8.4

Să presupunem că N_0 molecule de gaz se mişcă paralel cu axa 0x străbătând suprafaţa AB perpendiculară pe axa 0x (fig. 8.4). Dintre acestea numai N molecule vor străbate distanţa x fără ciocniri. Pe unitatea de lungime, o moleculă în mişcare va ciocni în medie $1/\bar{\lambda}$ molecule, dacă $\bar{\lambda}$ este drumul liber mediu. Pe distanţa infinitezimală dx, va produce $\frac{1}{\bar{\lambda}}\cdot dx$ ciocniri. Ca urmare numărul de ciocniri produse de N molecule pe distanţa dx va fi $N\frac{dx}{\bar{\lambda}}$.

Deoarece prin ciocnire moleculele sunt scoase din fascicul, scăderea intensităţii fasciculului (numărul de molecule) după parcurgerea unei distanţe dx va fi:

(8.4) $$+dN = -N\cdot\frac{dx}{\bar{\lambda}}$$

semnul (-) arătând că numărul de particule care nu suferă ciocniri pe distanţa dx este cu atât de mic cu cât dx este mai mare.

Integrând expresia (8.4) de la x = 0 la x obţinem numărul de molecule care străbat distanţa x fără ciocniri

(8.5) $$\int_{N_0}^{N}\frac{dN}{N} = -\int_0^x\frac{dx}{\bar{\lambda}} \quad \text{sau} \quad N = N_0\cdot e^{-x/\bar{\lambda}}.$$

Deci din numărul de molecule N_0 care pleacă din planul AB, numai $N < N_0$ străbat distanţa x fără ciocniri.

Pe de altă parte noi am evaluat numărul de ciocniri care au loc pe distanţa dx ca fiind $N\cdot\frac{dx}{\bar{\lambda}}$, deci produsul dintre numărul de molecule N care se deplasează pe distanţa dx şi raportul $\frac{dx}{\bar{\lambda}}$. Considerând că moleculele care se ciocnesc îşi schimbă direcţia de deplasare, ieşind din fasciculul considerat că se deplasează pe direcţia 0x, rezultă că numai moleculele care parcurg distanţa x fără ciocniri ajung la distanţa dx, unde vor putea produce ciocniri (fig.8.4). Deci este justificat să înlocuim pe N din (8.4) cu expresia lui din (8.5) obţinând:

(8.6) $$dN = N_0\cdot e^{-x/\bar{\lambda}}\cdot\frac{dx}{\bar{\lambda}}.$$

Această expresie reprezintă *numărul de molecule care produc ciocniri în intervalul dintre x şi x+dx*. Scrisă altfel, relaţia

(8.7) $$\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{\bar{\lambda}}\cdot e^{-x/\bar{\lambda}}\cdot dx$$

poate fi interpretată ca fiind probabilitatea ca o moleculă să aibă drumul liber cuprins între x şi x+dx.

Dacă ultima ciocnire a avut loc în planul AB, următoarea va avea loc în intervalul dintre x şi x+dx cu probabilitatea dată de expresia (8.7).

Deci *funcţia de distribuţie* sau *densitatea de probabilitate* este $\frac{1}{\bar{\lambda}}e^{-x/\bar{\lambda}}$ în care $\bar{\lambda}$ este drumul liber mediu. Aplicând metoda cunoscută putem calcula valoarea medie a distanţei x parcursă de molecule

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x\cdot\frac{1}{\bar{x}}\cdot e^{-x/\bar{\lambda}}dx = \bar{\lambda}.$$

Acest calcul nu este decât o confirmare a faptului că legea de distribuţie stabilită este corectă. Factorul $\frac{1}{\bar{\lambda}}$ din expresia (8.7) nu este altceva decât constanta A pe care am determinat-o, în alte ocazii, prin condiţia de normare. Procedând analog, scriem că o moleculă trebuie să sufere cu siguranţă o ciocnire undeva între x = 0 şi x = ∞.

$$\int_0^{\infty} A\cdot e^{-x/\bar{\lambda}}dx = 1,$$

ceea ce conduce la $A = 1/\bar{\lambda}$ cum era de aşteptat.

8.1.3. Metodă de măsurare a drumului liber mediu

Relaţia stabilită între drumul liber mediu şi dimensiunile moleculelor arată importanţa măsurării drumului liber pentru determinarea valorii secţiunii efective, care nu poate fi măsurată direct. Această legătură se realizează de obicei prin măsurarea coeficienţilor de transport, dar există şi metode directe de măsurare a drumului liber, utilizând fasciculele moleculare.

Schema de principiu a instalaţiei lui Born şi Borman pentru măsurarea drumului liber mediu este redată în figura 8.5. Din cuptorul C iese un fascicul îngust de atomi de argint dirijat pe verticală. În drumul lui, fasciculul de atomi de argint străbate patru discuri aşezate la distanţe egale unul de altul (Δx = 1cm) şi prevăzute cu un orificiu circular central. Pe fiecare disc (1,2,3,4) este aşezat câte un sfert de disc (unghiul la centru de 90°) din sticlă, obturând astfel 1/4 din orificiul central şi aşezate astfel încât toate împreună să obtureze orificiul central prin cele 4 discuri. Deci atomii de argint vor întâlni vârfurile centrale ale celor 4 sectoare pe care vor condensa. În urma ciocnirilor cu moleculele de gaz existent în vas la o anumită presiune, atomii de argint vor fi împrăştiaţi şi pe sectorul de pe discul 4 vor ajunge mai puţini atomi decât pe cel de pe discul 1. Măsurând densitatea relativă a depozitului de argint pe cele patru cadrane vom şti şi numărul relativ de atomi de argint care au ajuns la cadrane. Densităţile d_1, d_2, d_3, d_4 sunt între ele în acelaşi raport ca şi numerele de atomi n_1, n_2, n_3, n_4. Densitatea d_1 de pe primul cadran, aşezat la distanţa x_1 faţă de cuptor se poate exprima funcţie de drumul liber cu ajutorul relaţiei (8.5)

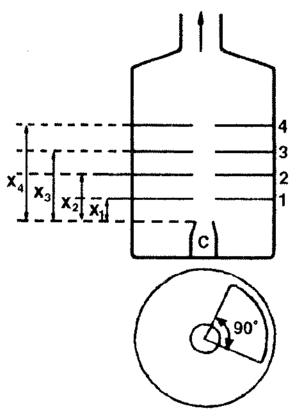


Fig. 8.5

$$d_1 = d_0 \cdot e^{-x_1/\lambda}$$

d_0 fiind densitatea depozitului, aceeaşi pe toate cele patru cadrane când vidul este atât de înaintat încât nici un atom nu suferă ciocniri până ce ajunge pe cadranul 4. În acelaşi mod se exprimă şi densitatea depozitului de pe cadranul 2

$$d_2 = d_0 \cdot e^{-x_2/\lambda}.$$

Din raportul acestor relaţii rezultă

$$\lambda = \frac{x_2 - x_1}{\ln d_2 - \ln d_1}$$

deci valoarea lui la diferite presiuni ale gazului.

8.2. *Difuzia în gaze. Legea lui Fick*

Mişcarea moleculelor dintr-o regiune, unde concentraţia lor este mai mare, spre o regiune unde concentraţia este mai mică constituie fenomenul de transport numit difuzie. Sensul de mişcare a moleculelor este astfel încât diferenţa de concentraţie scade. Difuzia are loc atât în gaze cât şi în solide şi lichide. Fenomenul de difuzie este diferit şi independent de alte fenomene macroscopice cum sunt curenţii de convecţie sau vânturile, cauzate tot de diferenţele de densitate, presiune şi temperatură. Aceste mişcări macroscopice maschează adesea fenomenul de difuzie.

Pe de altă parte un gaz difuzează în alt gaz şi atunci când densităţile lor sunt egale. De exemplu, oxidul de carbon şi azotul sunt două gaze cu aceeaşi masă moleculară, 28, deci nu există o diferenţă de densitate la aceeaşi presiune şi totuşi gazele se amestecă prin fenomenul de difuzie.

Difuzia are loc şi împotriva câmpului gravitaţional, când un strat de fluid mai dens se găseşte iniţial sub stratul de fluid mai uşor. Între un strat superior de hidrogen în contact cu un strat inferior de azot are loc fenomenul de difuzie, în urma căruia vom găsi azot în stratul superior şi hidrogen în stratul inferior. După un timp suficient de lung cele două straturi, cu înălţimi nu prea mari, vor avea aceeaşi compoziţie şi ca urmare aceeaşi densitate.

8.2.1. Legea lui Fick

Descrierea macroscopică a fenomenului de difuzie, fără a specifica prezenţa moleculelor individuale, este dată de ecuaţia de difuzie în care intră mărimi macroscopice variabile cum este concentraţia şi fluxul de difuzie.

Concentraţia particulelor de tip α se defineşte ca numărul n de particule (molecule, atomi) din unitatea de volum. Considerând cazul simplu când n variază numai de-a lungul unei singure axe de coordonate pe care o notăm cu x, concentraţia la distanţa x este n, iar la distanţa (x+dx) este (n+dn). Difuzia are loc în sensul scăderii concentraţiei, de la o concentraţie mai mare spre una mai mică. Bineînţeles că toate considerentele se fac în absenţa curenţilor macroscopici.

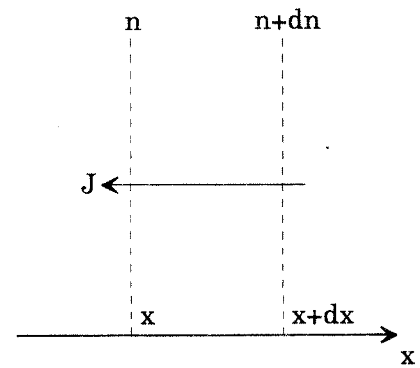


Fig. 8.6

Fluxul de difuzie J (sau fluxul de particule) se defineşte ca numărul mediu de particule care traversează unitatea de arie în timp de o secundă în direcţia pozitivă a axei Ox, (sau masa care traversează unitatea de suprafaţă în unitatea de timp). Fiind raportat la unitatea de arie, J se mai numeşte şi densitatea curentului de difuzie, sau densitatea fluxului de difuzie.

Densitatea fluxului de difuzie J variază cu poziţia x, dar şi cu timpul, deci în cazul general putem scrie că este funcţie de x şi de t, adică $J(x, t)$.

Experimental s-a constatat că fluxul J în orice poziţie x este proporţional cu gradientul concentraţiei în acel punct

(8.8) $$J_n(x,t) = -D\frac{\partial n}{\partial x} \quad \text{sau} \quad J_\rho(x,t) = -D\frac{\partial \rho}{\partial x}$$

în care $\rho = n \cdot m$ este densitatea, iar D este coeficientul de difuzie. Această lege a fost formulată de Fick în 1855. Semnul minus (-) marchează faptul că transportul de masă (de particule) se face în sensul descreşterii densităţii. Când difuzia nu are loc numai pe direcţia x ci şi pe celelalte direcţii atunci utilizăm notaţia vectorială

$$\vec{J}_\rho(x,t) = -D \,\mathrm{grad}\, \rho$$

sau

$$\vec{J}_\rho = \vec{i} J_x + \vec{j} J_y + \vec{k} J_z = -D\left(\vec{i}\frac{\partial \rho}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial \rho}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial \rho}{\partial z}\right).$$

Semnificaţiile coeficientului de difuzie rezultă din legea lui Fick scrisă astfel

(8.9) $$\frac{1}{S}\cdot\frac{dM}{dt} = -D\frac{\partial S}{\partial x}$$

şi considerând $\frac{\partial \rho}{\partial x} = 1$ şi S =1, rezultă D = dM/dt. Deci coeficientul de difuzie este numeric egal cu cantitatea de substanţă transportată în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă dispusă perpendicular pe direcţia fluxului de difuzie, sub acţiunea unui gradient de densitate egal cu unitatea. Din relaţia (8.9) rezultă pentru coeficientul de difuzie dimensiunile $L^2 \cdot T^{-1}$. Unitatea de măsură nu are o denumire consacrată, în SI fiind m^2/s.

8.2.2. Difuzia în regim staţionar. Calculul coeficientului de difuzie

Am văzut că în cazul general fenomenul de difuzie prezintă o variaţie atât în timp cât şi în spaţiu. Concentraţia (n), definită ca numărul de particule în unitatea de volum şi gradientul concentraţiei $\left(\frac{dn}{dx}\right)$ depind de timp. În cazul când concentraţia, deci şi diferenţa de concentraţie între cele

două vase este menţinută constantă, spunem că difuzia are loc în regim staţionar. Aceasta înseamnă că gradientul concentraţiei nu variază în timp şi ca urmare şi fluxul de difuzie este constant.

De exemplu, dacă la capetele unui tub de lungime Δl şi secţiune S se păstrează, într-un mod oarecare, o diferenţă de concentraţie constantă Δn, de-a lungul tubului apare un gradient de concentraţie constant, $\frac{\Delta n}{\Delta l}$, şi numărul de particule care traversează în orice plan secţiunea transversală a tubului, în unitatea de timp, este $-D \cdot S\frac{\Delta n}{\Delta l}$ şi nu variază cu timpul.

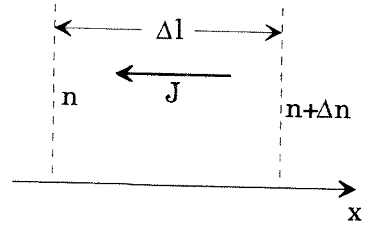


Fig. 8.7

Utilizând noţiunea de drum liber mediu putem exprima coeficientul de difuzie D funcţie de caracteristicile moleculare ale gazului. Chiar dacă ne limităm la cazul staţionar când gradientul de concentraţie este constant, sistemul tot nu este în echilibru, deci nu se aplică riguros legea distribuţiei a lui Maxwell. Studiul riguros al fenomenelor de transport, în general, se poate face cu ajutorul ecuaţiei cinetice a lui Boltzmann, care descrie evoluţia unui sistem, aflat într-o stare de neechilibru.

În cele ce urmează vom presupune că îndepărtarea de starea de echilibru şi de distribuţia Maxwell este mică şi că viteza de transport este mică în raport cu viteza de agitaţie termică. De asemenea se presupune că valoarea gradienţilor ce intervin este mică.

Pentru a calcula coeficientul de difuzie D trebuie să cunoaştem mai întâi numărul de molecule care ciocnesc peretele vasului (sau o suprafaţă în interiorul gazului, moleculele venind dintr-o singură parte), în timp de o secundă, pe suprafaţa S. Acest număr se calculează utilizând expresia distribuţiei moleculelor după viteze şi se găseşte expresia:

(8.10) $$N = \frac{1}{4} n \bar{v} \cdot S,$$

n fiind numărul de molecule în unitatea de volum, iar $\bar{v}$ viteza medie.

Utilizând această expresie corectă pentru numărul de molecule care traversează aria S în unitatea de timp, obţinem valoarea corectă a coeficientului de difuzie, numai dacă mai facem o corecţie privind unghiul de incidenţă a moleculelor cu suprafaţa considerată. O expresie mai uşor de stabilit pentru coeficientul de difuzie se obţine făcând ipoteza simplificatoare că 1/3 din numărul total de molecule se mişcă pe direcţia Ox, iar dintre acestea 1/6 în direcţia pozitivă şi 1/6 în direcţia negativă. Deci expresia numărului de molecule care lovesc aria S în unitatea de timp, venind dintr-o singură parte devine:

(8.11) $$N = \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot S.$$

Cu această ipoteză, plauzibilă dar mai puţin riguroasă, se obţine factorul numeric corect al coeficientului de difuzie, 1/3, şi nu 1/2 cum s-ar obţine dacă utilizăm relaţia (8.10), fără corecţii.

Pentru a calcula coeficientul de difuzie, să considerăm o suprafaţă S perpendiculară pe x în interiorul unui gaz şi să calculăm numărul de particule care trec prin ea în unitatea de timp venind din ambele părţi, dinspre +x şi dinspre -x.

În condiţii de echilibru, câte molecule vin dintr-o parte tot atâtea vin şi din partea opusă, dar când apare un gradient de concentraţie va apărea şi un flux de particule prin aria S. Presupunem că există un gradient de concentraţie, dar abaterea de la echilibru nu este prea mare.

În primă aproximaţie fiecare moleculă care trece prin S a suferit ultima ciocnire la distanţa $\bar{\lambda}$, deci un drum liber mediu. Am spus – în primă aproximaţie – deoarece nu toate moleculele cad perpendicular pe S. Ultima lor ciocnire a avut loc pe o sferă cu raza $\bar{\lambda}$ în jurul suprafeţei S. Deoarece pe distanţa $\bar{\lambda}$, de o parte şi de alta a suprafeţei S, nu se produc ciocniri între molecule, vom lua în considerare caracteristicile gazului (concentraţia) la distanţa $\bar{\lambda}$ faţă de suprafaţa S.

Concentraţia în planul S este n, la distanţa $-\bar{\lambda}$, este $n-\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}$, iar la distanţa $+\bar{\lambda}$ este $n+\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}$.

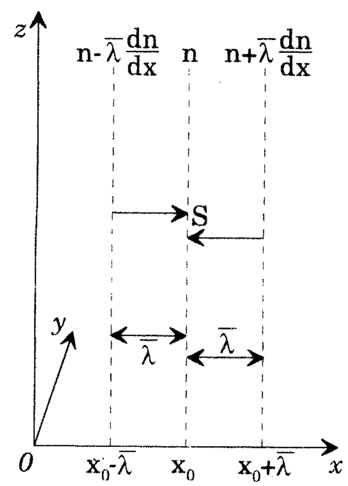


Fig. 8.8

Fluxul total pe unitatea de suprafaţă în direcţia de creştere a lui x este

$$J=-\frac{1}{6}\bar{v}\left(n+\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}\right)+\frac{1}{6}\bar{v}\left(n-\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}\right)=-\frac{1}{3}\bar{v}\cdot\bar{\lambda}\frac{dn}{dx}$$

Prin comparaţie cu legea lui Fick rezultă

$$D=\frac{1}{3}\bar{v}\cdot\bar{\lambda}. \qquad (8.12)$$

Observăm că există o proporţionalitate a coeficientului de difuzie cu $\sqrt{T}$ (căci $\bar{v}\sim\sqrt{T}$) şi o inversă proporţionalitate cu P (deoarece $\bar{\lambda}\sim\frac{1}{P}$). O discuţie a rezultatelor teoretice în comparaţie cu datele experimentale, privind coeficientul de difuzie, o vom face la sfârşitul capitolului, împreună cu datele privind ceilalţi coeficienţi de transport.

8.2.3. Difuzia nestaţionară. Ecuaţia difuziei. Timp de relaxare

În cazul cel mai general fenomenul de difuzie depinde şi de timp. De exemplu, să considerăm două vase pline cu aer şi cu un adaos de amoniac în concentraţii diferite, pe care le punem în legătură între ele printr-un tub de secţiune S. Prin fenomenul de difuzie, concentraţiile n_1 şi n_2 ale amoniacului în cele două vase vor tinde să se egaleze. Deoarece concentraţiile n_1 şi n_2 variază în timp şi gradientul dn/dx este o funcţie de timp. Variaţia în timp a concentraţiei face ca numărul de particule care traversează aria S în poziţia x_0 să fie diferit de numărul de particule care traversează aceeaşi arie în poziţia x_0+dx. Dacă fluxul de particule care iese din volumul dV=Sdx prin S la $x=x_0$, este J_{x_0}, fiind dat de legea lui Fick

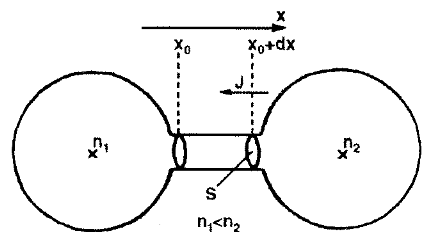


Fig. 8.9

$$J_{x_0}=-D\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{x=x_0}$$

atunci fluxul de particule care intră în acelaşi volum prin S la $x = x_0 + dx$ este

$$J_{x_0+dx}=J_{x_0}+\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{x=x_0}\cdot dx+\ldots$$

neglijând termenii de ordin superior. Observăm că $|J_{x_0+dx}|>|J_{x_0}|$, dar ambii termeni sunt negativi.

Numărul de particule care rămân în unitatea de timp, în volumul dV = Sdx este egal cu diferenţa celor două fluxuri înmulţite cu aria S,

$$-S(J_{x_0+dx}-J_{x_0})=-S\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)_{x=x_0}\cdot dx$$

şi pe de altă parte este egal cu elementul de volum înmulţit cu variaţia în timp a concentraţiei, deci $\frac{\partial n}{\partial t}\cdot S\cdot dx$. Egalitatea celor două expresii duce la

$$-\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right)\cdot S\cdot dx=\frac{\partial n}{\partial t}\cdot S\cdot dx$$

sau

$$-\frac{\partial J}{\partial x}=\frac{\partial n}{\partial t} \qquad (8.13)$$

Aceasta nu este altceva decât ecuaţia de continuitate care exprimă conservarea numărului de particule.

Înlocuind pe J cu expresia lui din legea lui Fick obţinem

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \tag{8.14}$$

dacă presupunem că D nu depinde de concentraţie, deci nici de poziţie. Aceasta este ecuaţia de difuzie în care n depinde şi de x şi de t şi trebuie scris n(x,t), pentru evidenţierea acestui lucru.

Studiind soluţiile ecuaţiei de difuzie, în două cazuri particulare, vom avea posibilitatea să tragem unele concluzii importante privind fenomenul de difuzie nestaţionară, concluzii valabile şi în cazul fenomenului de conductibilitate termică nestaţionară, guvernat de legi identice din punct de vedere formal.

a) *În primul caz* presupunem următoarele condiţii iniţiale: o coloană semiinfinită dintr-un material (solid, lichid, gaz) care are secţiunea transversală egală cu S, iar lungimea se extinde de la x=0 până la x=∞ de-a lungul axei x. Pe faţa x=0 se află N_0 molecule concentrate într-un strat subţire şi lăsate să difuzeze în materialul coloanei. Să notăm cu $n(x,t)Sdx$ numărul de molecule care la momentul t se află în stratul dintre x şi x+dx. În aceste condiţii soluţia ecuaţiei (8.14) este:

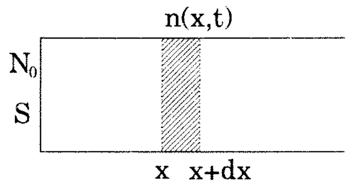


Fig. 8.10

$$n(x,t) = \frac{N_0}{S(\pi Dt)^{1/2}} \cdot e^{-x^2/4Dt}. \tag{8.15}$$

Prin simpla substituţie în ecuaţia (8.14) se verifică imediat că expresia (8.15) satisface ecuaţia de difuzie. Reprezentând grafic valoarea concentraţiei funcţie de distanţă, la diferite intervale de timp (fig.8.11), observăm scăderea concentraţiei cu creşterea distanţei, ceea ce era normal de aşteptat.

Modul cum am abordat problema este pur macroscopic, dar şi pe această cale putem trage unele concluzii interesante. Din punct de vedere cinetico-molecular difuzia este un proces întâmplător şi este imposibil să se prezică cât de departe va difuza o anumită moleculă. Curbele din grafic ne dau numai valoarea medie a distanţei până la care ajung n molecule în timpul t. Dacă ne referim la o singură moleculă în loc de N_0, aceste curbe reprezintă funcţia de distribuţie f(x) a distanţelor parcurse de o singură moleculă la un moment dat.

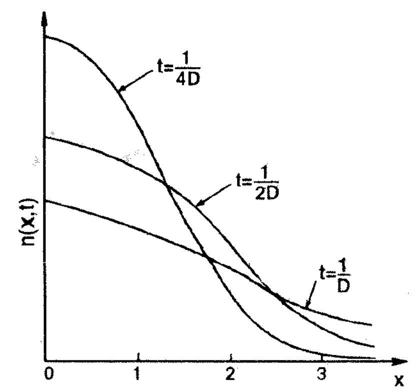


Fig. 8.11

Valoarea medie a distanţei nete parcurse de o moleculă în timpul t se calculează cu metodele obişnuite

$$\bar{x}(t) = \frac{S}{N_0}\int_0^\infty x \cdot n(x,t) \cdot dx = \int_0^\infty (\pi \cdot Dt)^{-1/2} \cdot x \cdot e^{-x^2/4Dt} \cdot dx$$

utilizând integrala $\int_0^\infty x \cdot e^{-\alpha x^2} \cdot dx = \frac{1}{2\alpha}$ obţinem

$$\bar{x}(t) = (\pi Dt)^{-1/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4D \cdot t = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(Dt)^{1/2}. \tag{8.16}$$

Acest rezultat ne spune că timpul t necesar ca moleculele care difuzează să ajungă la distanţa medie x este proporţional cu pătratul distanţei. Evident că în drumul lor la întâmplare, produs de agitaţia termică, moleculele se mişcă în toate direcţiile, unele depăşind pe x altele neajungând la el, dar distanţa medie până la care ajung moleculele în mişcarea lor dirijată, după timpul t, sub acţiunea gradientului de concentraţie este dată de relaţia (8.16) cunoscută şi ca legea rădăcinii pătrate din t.

Relaţia dintre x şi t ne permite să evaluăm, într-o primă aproximaţie, viteza de înaintare prin difuzie a moleculelor unui gaz în altul. De exemplu să ne referim la o incintă paralelipipedică plină cu azot la presiunea atmosferică şi temperatură normală şi pe una din feţe facem să apară un strat de oxigen care este lăsat să difuzeze în azot. Ne întrebăm cât timp este necesar pentru ca moleculele de oxigen să parcurgă prin difuzie distanţa de 1 m?

Pe baza relaţiei (8.16) avem $t = \frac{\pi \bar{x}^2}{4D}$ şi cunoscând coeficientul de difuzie al oxigenului în azot, $D_{O_2 \to N_2} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}\ m^2/s$ (la presiune atmosferică) rezultă $t = 4{,}6 \cdot 10^4 s \approx 12$ ore. Dar viteza de înaintare nu este constantă. Primul centimetru este parcurs în 4,6 secunde.

b) *În al doilea caz* să considerăm un vas de lungime l şi secţiune transversală S destul de mică pentru a împiedica curenţii de convecţie.

Într-o jumătate se află n_0 molecule în unitatea de volum şi în cealaltă zero molecule de acelaşi fel. Pentru a împiedica formarea de curenţi macroscopici, în practică vasul gol se umple cu un alt gaz ale cărui molecule au aceeaşi masă şi sunt asemănătoare ca structură cu ale primului gaz, sau chiar cu acelaşi gaz, dar având în moleculă atomi radioactivi. Difuzia începe la momentul t=0 şi după un timp infinit concentraţia va fi aceeaşi, $n_0/2$, în tot vasul.

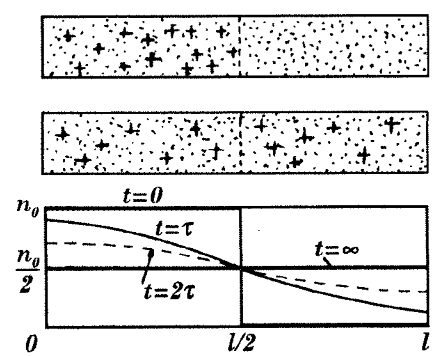


Fig. 8.12

După un interval oarecare t, concentrația este o funcție de distanță (fig. 8.12) fiind descrisă de o serie Fourier.

Inițial concentrația în prima jumătate este n_0 și ea scade, în timp ce în a doua jumătate crește, diferența de concentrație scăzând mereu. Timpul după care diferența de concentrație scade de *e* ori se numește *timp de relaxare* sau constanta de timp a procesului.

Pentru a stabili o expresie aproximativă a timpului de relaxare să presupunem că cele două jumătăți de vas, A și B, le înlocuim cu două vase, A plin și B gol, conectate printr-un tub îngust care permite procesul de difuzie. Pentru a putea compara situația cu cea anterioară trebuie să păstrăm raportul dintre secțiunea transversală și lungimea tubului de legătură același cu al vasului de secțiune S și lungime l considerat mai sus.

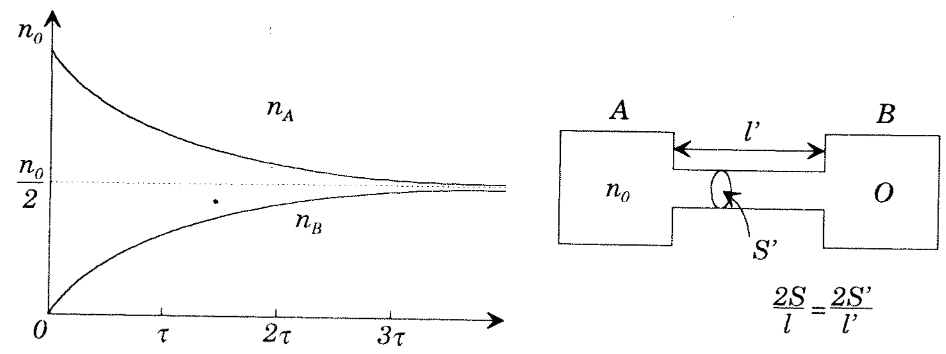


Fig. 8.13

Numărul total de particule este $n_0 S\frac{l}{2}$. Distanța medie pe care trebuie să o parcurgă o moleculă în procesul de difuzie este aproximativ l/2, secțiunea transversală fiind S. Dacă și tubul de legătură între A și B va avea același raport între secțiunea transversală și lungime, 2S/l, viteza de difuzie va fi aceeași. Notând cu $-S\frac{1}{2}\frac{dn_A}{dt}$ numărul moleculelor care ies din A într-o secundă și cu $+S\frac{1}{2}\frac{dn_B}{dt}$ numărul celor care intră în B într-o secundă, fluxul de difuzie J se scrie

(8.17) $$J\cdot S=-S\cdot\frac{1}{2}\frac{dn_A}{dt}=+S\cdot\frac{1}{2}\frac{dn_B}{dt}.$$

Presupunând că prin difuzie se modifică puțin concentrația în A și B, aplicăm legea lui Fick și în primă aproximație avem:

$$J=D\frac{n_A-n_B}{\frac{l}{2}}.$$

Înlocuind în relația (8.17) obținem

(8.18) $$S\cdot D\cdot\frac{n_A-n_B}{\frac{l}{2}}=-S\frac{1}{2}\frac{dn_A}{dt}=+S\frac{1}{2}\frac{dn_B}{dt}.$$

Precizând că $n_A+n_B=n_0$, de unde rezultă că $n_B=n_0-n_A$, prima egalitate duce la

$$\frac{2D}{l}(2n_A-n_0)=-\frac{1}{2}\frac{dn_A}{dt}\quad\text{sau}\quad 8D\cdot n_A-4D\cdot n_0=-l^2\frac{dn_A}{dt}$$

și separând variabilele

$$\frac{dn_A}{8Dn_A-4Dn_0}=-\frac{dt}{l^2}.$$

Integrând:

$$\int_{n_0}^{n_A}\frac{dn_A}{n_A-n_0/2}=-\int_0^t\frac{8D}{l^2}\cdot dt$$

$$\ln(n_A-n_0/2)-\ln\left(n_0-\frac{n_0}{2}\right)=-\frac{8D}{l^2}\cdot t$$

$$n_A-\frac{n_0}{2}=\frac{n_0}{2}\cdot e^{-(8D/l^2)\cdot t}$$

și în final

(8.19) $$n_A=\frac{n_0}{2}(1+e^{-8Dt/l^2})=\frac{n_0}{2}(1+e^{-t/\tau}).$$

A doua egalitate conduce la

$$-\frac{l^2}{8D}\cdot\frac{dn_B}{dt}=n_B-\frac{n_0}{2}$$

sau $$\int_0^{n_B}\frac{dn_B}{n_B-\frac{n_0}{2}}=-\int_0^t\frac{8D}{l^2}dt\quad;\quad n_B-\frac{n_0}{2}=\frac{n_0}{2}\cdot e^{-(8D/l^2)\cdot t}$$

(8.20) $$n_B=\frac{n_0}{2}\cdot(1-e^{-(8D/l^2)\cdot t})=\frac{n_0}{2}\cdot(1-e^{-t/\tau}).$$

Se verifică ușor că pentru t = 0, $n_A=n_0$, iar $n_B=0$ și că $n_A+n_B=n_0$ pentru orice valoare a lui t.

Expresia timpului de relaxare $\tau=\frac{l^2}{8D}$ este foarte apropiată de expresia corectă l^2/π^2D obținută în cadrul teoriei riguroase. Legea exponențială de variație a concentrației explică definiția dată mai sus timpului de relaxare. Când $t=\tau$, diferența de concentrație devine $n_A-n_B=n_0\cdot\frac{1}{e}$. În general diferența de concentrație este $\Delta n=n_A-n_B=n_0e^{-\frac{t}{\tau}}$, n_0 reprezentând diferența de concentrație inițială.

Pentru a estima ordinul de mărime al timpului de relaxare într-un caz concret, să ne referim din nou la difuzia oxigenului în azot. Pentru

aceasta considerăm vasul de lungime l = 10 cm umplut cu azot la presiune atmosferică, dar jumătatea A conţinând n_0 molecule de oxigen în fiecare cm^3. Valoarea lui n_0 va scădea de e = 2,7 ori în timpul:

$$\tau=\frac{(0,1)^2}{8\cdot 1{,}7\cdot 10^{-5}}=73\text{s}\approx 1\,\text{min},$$

dar dacă vasul are lungimea l = 1 m, atunci τ = 2 ore. Am utilizat aceeaşi valoare D = $1{,}7\cdot10^{-5}$ m^2/s pentru coeficientul de difuzie a oxigenului în azot.

8.2.4. Difuzia reciprocă (în amestecuri de gaze)

În toate considerentele anterioare ne-am referit numai la difuzia unui anume tip de molecule fără a ţine seamă de faptul că în locul lor trebuie să difuzeze în sens invers alte molecule pentru a se păstra aceeaşi presiune, acelaşi număr total de particule în unitatea de volum. Această situaţie se întâlneşte numai în cazul când moleculele studiate difuzează într-un gaz format din acelaşi tip de molecule. Pentru a putea distinge moleculele care difuzează de restul gazului se utilizează un izotop radioactiv al gazului respectiv. În aceste condiţii coeficientul de difuzie a cărui expresie este dată de relaţia (8.12) se numeşte *coeficient de autodifuzie*, iar procesul fizic este numit *autodifuzie*.

În practică are mare importanţă fenomenul de difuzie a unui gaz în alt gaz, pentru care trebuie să definim coeficientul de difuzie corespunzător. Este evident că un gaz uşor (cu masa moleculară mică) are, la aceeaşi temperatură, o viteză medie mai mare şi ca urmare un coeficient de difuzie mai mare decât un gaz mai greu. Ca urmare, difuzia unui gaz în amestec este determinată şi de caracteristicile gazului în care difuzează. Moleculele acestuia din urmă trebuie să ia locul celor care au difuzat.

Să presupunem că avem un amestec de două gaze A şi B, numărul de molecule în unitatea de volum fiind n_A şi n_B. La echilibru ele sunt amestecate uniform. Într-o stare de neechilibru va exista un gradient $\frac{dn_A}{dx}$ al concentraţiei moleculelor de tip A pe direcţia x. Dacă presiunea este peste tot constantă atunci suma $n_A + n_B$ este o mărime constantă şi ca urmare va exista un gradient egal şi de sens contrar $-\frac{dn_B}{dx}$ pentru moleculele de tip B. Deci când $n_A + n_B$ = const., avem

$$\frac{dn_A}{dx}=-\frac{dn_B}{dx}. \tag{8.21}$$

Printr-un plan imaginar care separă în două amestecul nostru de gaze, va trece un flux de molecule de tip A şi un flux de molecule de tip B exprimate prin legea lui Fick,

$$J'_A=-\frac{1}{3}\bar{v}_A\bar{\lambda}_A\frac{dn_A}{dx}\quad \text{şi}\quad J'_B=-\frac{1}{3}\bar{v}_B\bar{\lambda}_B\frac{dn_B}{dx}$$

în care am introdus expresia coeficientului de autodifuzie pentru fiecare gaz, funcţie de viteza medie a moleculelor unui gaz (de exemplu A) în amestec şi de drumul liber mijlociu al moleculelor unui gaz în amestec. Dacă cele două gaze ar fi identice, atunci $D_A = D_B$ sau $\frac{1}{3}\bar{v}_A\bar{\lambda}_A=\frac{1}{3}\bar{v}_B\bar{\lambda}_B$ şi cele două fluxuri de difuzie se compensează reciproc. Dacă cele două gaze, formând amestecul sunt diferite şi dacă presiunea este aceeaşi în tot volumul gazului atunci trebuie să existe o mişcare a gazului ca un întreg (macroscopic) prin planul separator imaginar. Această mişcare se suprapune mişcării de agitaţie termică prin care se realizează difuzia. Notând cu v_0 viteza de deplasare a masei de gaz perpendicular pe planul de separaţie, numărul de molecule care traversează unitatea de arie în unitatea de timp este $n\cdot v_0$ unde $n = n_A + n_B$.

Pentru ca presiunea gazului să rămână constantă în tot volumul, viteza de antrenare macroscopică v_0 trebuie să aibă o astfel de valoare încât transportul macroscopic de masă, $n\cdot v_0$, să fie compensat prin fenomenul de difuzie. Deci

$$J'_A+J'_B+n\cdot v_0=0.$$

Înlocuind expresiile fluxurilor de difuzie şi având în vedere relaţia (8.21)

$$n\cdot v_0=\frac{1}{3}\frac{dn_A}{dx}(\bar{v}_A\cdot\bar{\lambda}_A-\bar{v}_B\cdot\bar{\lambda}_B)=\frac{1}{3}\frac{dn_B}{dx}(\bar{v}_B\cdot\bar{\lambda}_B-\bar{v}_A\cdot\bar{\lambda}_A),$$

şi viteza de antrenare a gazului are expresia:

$$v_0=\frac{1}{3}\cdot\frac{dn_A}{dx}\left(\frac{\bar{v}_A\cdot\bar{\lambda}_A}{n}-\frac{\bar{v}_B\cdot\bar{\lambda}_B}{n}\right)=\frac{1}{3}\cdot\frac{dn_B}{dx}\left(\frac{\bar{v}_B\cdot\bar{\lambda}_B}{n}-\frac{\bar{v}_A\cdot\bar{\lambda}_A}{n}\right).$$

Numărul total de molecule de tip A care traversează unitatea de arie a planului considerat, în unitatea de timp este

$$J_A=J'_A+n_Av_0=-\frac{1}{3}\frac{dn_A}{dx}\left(\bar{v}_A\cdot\bar{\lambda}_A-\frac{n_A\bar{v}_A\bar{\lambda}_A}{n}+\frac{n_A\bar{v}_B\bar{\lambda}_B}{n}\right)$$

dar din $n = n_A + n_B$ rezultă

$$J_A=-\frac{1}{3}\frac{dn_A}{dx}\left(\frac{n_B}{n}\bar{v}_A\cdot\bar{\lambda}_A+\frac{n_A}{n}\bar{v}_B\cdot\bar{\lambda}_B\right). \tag{8.22}$$

În mod analog se obţine fluxul de difuzie pentru moleculele de tip B

$$J_B=-\frac{1}{3}\frac{dn_B}{dx}\left(\frac{n_A}{n}\bar{v}_B\cdot\bar{\lambda}_B+\frac{n_B}{n}\bar{v}_A\cdot\bar{\lambda}_A\right). \tag{8.23}$$

Din comparaţia ultimelor două relaţii (8.22-8.23) cu legea lui Fick, observăm că expresia *coeficientului de difuzie reciprocă* este aceeaşi pentru ambele tipuri de molecule

$$D_A=D_B=\frac{1}{3}\left(\frac{n_B}{n}\bar{\lambda}_A\bar{v}_A+\frac{n_A}{n}\bar{\lambda}_B\bar{v}_B\right). \tag{8.24}$$

Difuzia gazului A în gazul B este caracterizată prin coeficientul de difuzie D_A egal cu coeficientul de difuzie D_B al gazului B în gazul A. La limită, când concentraţia relativă a gazului A în amestec, n_A/n, este foarte mică, tinzând la zero, atunci concentraţia relativă n_B/n tinde către unitate şi coeficientul de difuzie reciprocă devine:

$$D_A = \frac{1}{3}\bar{v}_A \cdot \bar{\lambda}_A$$

având expresia coeficientului de autodifuzie.

TABELUL 8.1

Valori ale coeficientului de difuzie reciprocă

Gaze	$D_{1\text{-}2} \cdot 10^5 (m^2/s)$
$H_2 \to O_2$	6,79
$O_2 \to N_2$	1,74
$CO \to H_2$	6,42
$CO_2 \to O_2$	1,83
$CO_2 \to H_2$	5,38
$H_2O \to CO_2$	0,98
$CO_2 \to CO$	1,36

Faptul că în expresia coeficientului de difuzie reciprocă intervine concentraţia relativă $C_A = n_A/n$ sau $C_B = n_B/n$ ne sugerează posibilitatea unei alte definiţii a coeficientului de difuzie. Pentru a caracteriza fenomenul de difuzie putem urmări, ca până acum, variaţia numărului de molecule de un anume tip în unitatea de volum $\left(\frac{dn_A}{dx}\right)$ sau putem urmări variaţia concentraţiei relative a moleculelor de un anume tip $\left(\frac{dC_A}{dx}\right)$. Pentru aceasta este suficient să utilizăm relaţia de definiţie $C_A = \frac{n_A}{n}$, de unde $n_A = nC_A$ şi $\frac{dn_A}{dx} = n\frac{dC_A}{dx}$, iar expresia fluxului de difuzie devine $J_A = -\frac{1}{3}D_A n\frac{dC_A}{dx}$. Dacă socotim drept coeficient de difuzie produsul $D \cdot n = D'$, observăm că acesta nu depinde de numărul total de particule în unitatea de volum. Altfel spus, produsul $D \cdot \rho$ (ρ = densitatea amestecului) nu depinde de presiune, ceea ce constituie un criteriu pentru verificarea experimentală a teoriei cinetice simple a fenomenului de difuzie în gaze.

8.2.5. Măsurarea coeficientului de difuzie

Determinarea experimentală a coeficientului de difuzie se face utilizând două vase, conţinând gaze de concentraţii iniţiale diferite şi măsurând concentraţiile după ce s-a făcut legătura între ele. Dacă este vorba de gaze diferite analiza se face pe cale chimică, prin spectroscopie de masă sau interferometrie.

Se poate determina coeficientul de autodifuzie, când moleculele difuzează în acelaşi gaz, dar pentru aceasta se utilizează doi izotopi cu aceeaşi formă şi aceleaşi dimensiuni moleculare, aceeaşi masă şi acelaşi potenţial de interacţiune, însă unul fiind detectabil prin faptul că este radioactiv.

De exemplu, pentru a măsura coeficientul de difuzie a argonului în argon, la temperatura camerei şi presiune foarte ridicată, două volume egale ($V = 36\ cm^3$) se pun în contact printr-o bară de bronz poros ($l = 3,8$ cm). Porii din bara de bronz trebuie să aibă diametrul mai mare decât drumul liber mediu la presiunea respectivă (ex. 2×10^{-4}cm). Numărul mare de pori face ca aproape un sfert din aria secţiunii transversale a barei de bronz să fie liberă pentru trecerea gazului (ex. secţiunea transversală totală a porilor poate ajunge la $S = 0,36\ cm^2$).

Volumul A se umple cu argon ordinar (^{40}A) iar volumul B cu argon la aceeaşi presiune conţinând o mică concentraţie din izotopul radioactiv al argonului ^{37}A. Prezenţa izotopului ^{37}A este detectată cu ajutorul camerelor de ionizare care constituie chiar cele două volume A şi B. Timpul de înjumătăţire a izotopului utilizat trebuie să fie mai mare decât timpul necesar pentru experienţă.

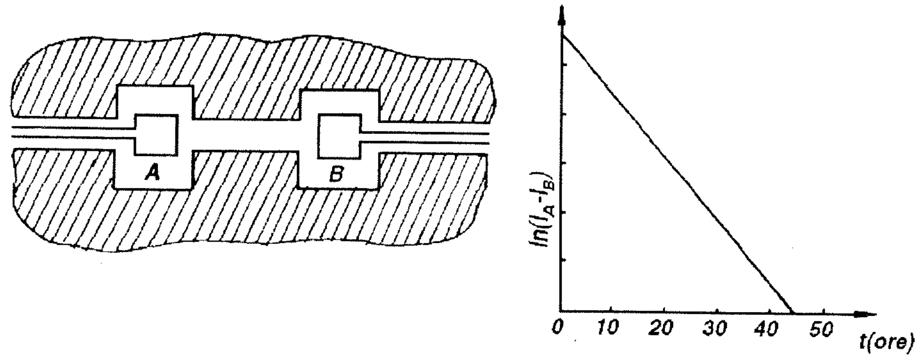


Fig. 8.14

Utilizând relaţia (8.18) ecuaţia care descrie fenomenul este:

$$-V\frac{dn_A}{dt} = +V\frac{dn_B}{dt} = S\,D\frac{n_A - n_B}{l} \qquad (8.25)$$

în concordanţă cu ecuaţia (8.18), dar luând în considerare geometria dispozitivului descris (fig. 8.14). Utilizând rezultatul integrării relaţiei (8.25) putem calcula diferenţa $n_A - n_B$ pe baza relaţiilor (8.19 şi 8.20)

$$n_A - n_B = \frac{n_0}{2}(1 + e^{-t/\tau}) - \frac{n_0}{2}(1 - e^{-t/\tau}) = n_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

în care $\tau = \frac{V \cdot l}{2D \cdot S}$.

Camerele de ionizare înregistrează curenţii i_A şi i_B cu intensităţi de ordinul 10^{-14}A, care sunt proporţionale cu concentraţiile izotopului ^{37}A, n_A şi n_B. Deci

$$(i_A - i_B) \cdot \text{const.} = n_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

Prin logaritmare avem

$$\ln(i_A - i_B) + \ln \text{const.} = \ln n_0 - \frac{t}{\tau}.$$

Reprezentând grafic această ecuaţie în coordonate semilogaritmice găsim că $\ln(i_A - i_B)$ variază liniar funcţie de timp (fig. 8.14). Panta dreptei este negativă şi are valoarea $\frac{2S \cdot D}{V \cdot l}$. Măsurând panta dreptei putem calcula coeficientul de difuzie D, care este de fapt coeficientul de difuzie al argonului radioactiv ^{37}A în argonul obişnuit ^{40}A.

Pentru a obţine coeficientul de autodifuzie al argonului ^{40}A se cer unele corecţii.

8.2.6. Termodifuzia

Termodifuzia este fenomenul de separare a componentelor unui amestec de gaze sub acţiunea unui gradient de temperatură. Moleculele mai uşoare se vor acumula în regiunea cu temperatura mai ridicată, iar cele mai grele în regiunea cu temperatura mai coborâtă stabilindu-se astfel un gradient de densitate, presiunea fiind aceeaşi. Dacă masa moleculelor celor două componente este aproximativ aceeaşi, în regiunea cu temperatura mai ridicată se vor aduna moleculele mai puţin voluminoase. Explicarea fenomenului se bazează pe luarea în considerare a forţelor de respingere între molecule în timpul ciocnirii.

În momentul când apare o separare a celor două componente prin fenomenul de termodifuzie, apare şi gradientul de concentraţie care determină apariţia difuziei reciproce stabilindu-se un echilibru dinamic.

Fenomenul de separare a componentelor prin termodifuzie este foarte mic. Dacă iniţial amestecul este de 50% O_2 şi 50% N_2, distribuit omogen, temperatura fiind aceeaşi, menţinând un capăt al tubului la 0°C şi celălalt la 500°C, apare următoarea diferenţă de concentraţii: la capătul mai cald 50,27% N_2 şi 49,73% O_2, iar la capătul rece 49,73% N_2 şi 50,27% O_2. Cu toate acestea fenomenul se utilizează în practică pentru separarea izotopilor, dar în combinaţie cu convecţia termică. La peretele cald se adună componenta uşoară, iar la cel rece componenta grea. Diferenţa de densitate duce la apariţia convecţiei termice şi astfel în partea superioară se acumulează gazul uşor iar în partea inferioară cel mai greu. În practică se folosesc coloane de 5-10 m cu diametrul până la 10 mm având axial un fir de platină încălzit la 1000-1700°C. Gradientul de temperatură se stabileşte între firul central şi peretele tubului. Trecerea amestecului de mai multe ori prin aceste coloane de termodifuzie permite separarea izotopilor unui element dat.

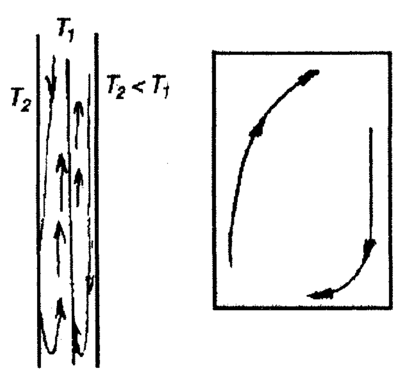


Fig. 8.15

8.3. *Conductibilitatea termică. Legea lui Fourier*

Procesul de transmisie a energiei termice, a căldurii, este de asemenea un fenomen de transport. De data aceasta se transportă mişcarea dezordonată a moleculelor, energia lor cinetică de agitaţie termică, dintr-o regiune mai caldă într-o regiune mai rece. Într-o regiune caldă a unui solid atomii au o amplitudine de vibraţie mai mare, într-o regiune mai caldă a unui gaz, moleculele au o energie cinetică suplimentară. Această energie se transmite, prin ciocniri, moleculelor vecine fără ca moleculele să capete o mişcare dirijată.

8.3.1. Legea lui Fourier

Pentru a stabili ecuaţia de propagare a căldurii vom considera cazul simplu când mediul în care se propagă este omogen şi izotrop, curenţii de convenţie lipsesc şi propagarea se face într-o singură direcţie fără pierderi laterale.

Ca şi în cazul difuziei, notăm cu J fluxul de căldură, adică acea cantitate de căldură care în timp de o secundă străbate unitatea de suprafaţă orientată perpendicular pe direcţia de propagare. Experienţa arată că propagarea căldurii se face totdeauna dinspre zona mai caldă spre zona mai rece şi că fluxul de căldură J este proporţional cu gradientul de temperatură:

(8.26) $$J(x, t) = -K \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

În cazul când între două puncte la distanţa l se menţine o diferenţă de temperatură constantă T_2-T_1 rezultă că

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_2 - T_1}{l} \quad \text{şi} \quad J(x) = -K \cdot \frac{T_2 - T_1}{l}$$

adică fenomenul este staţionar, fluxul de căldură nu depinde de timp.

Constanta de proporţionalitate K se numeşte coeficient de conductibilitate termică. Această lege a fost stabilită în anul 1822 de către Joseph Fourier (1768-1830).

Din legea lui Fourier scrisă sub forma $\frac{dQ}{dt} = -KS\frac{dT}{dx}$ rezultă dimensiunile lui K: $[K] = \frac{[Q]}{[LT\theta]}$ şi ca urmare se măsoară în $\frac{Joule}{m \cdot s \cdot K} = \frac{Watt}{m \cdot K}$. Sensul fizic al acestui coeficient rezultă dacă se presupune că dT/dx = 1 şi dS = 1. Deci K = dQ/dt reprezintă cantitatea de căldură care în unitatea de timp străbate unitatea de suprafaţă izotermă când în regiunea acestei suprafeţe gradientul de temperatură este egal cu unitatea.

8.3.2. Calculul coeficientului de conductibilitate termică în gaze

Utilizând aceeaşi metodă, ca şi în cazul coeficientului de difuzie, putem calcula coeficientul de conductibilitate termică. Mărimea transportată fiind energia cinetică medie de translaţie a moleculelor, vom lua în considerare nu gradientul de temperatură ci gradientul acestei energii corelată cu temperatura prin relaţia:

(8.27) $$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT.$$

În regiunea suprafeţei S energia cinetică medie a moleculelor este $\frac{3}{2}kT_0$, iar la o distanţă egală cu drumul mediu este $\frac{3}{2}k \cdot \left(T_0 \pm \bar{\lambda}\frac{\partial T}{\partial x}\right)$. Deci energia termică transportă în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă, în direcţia axei Ox este

$$J_x = -\frac{1}{6}n\bar{v}\left(\frac{3}{2}kT_0 + \bar{\lambda}\frac{3}{2}k\frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{1}{6}n\bar{v} \cdot \left(\frac{3}{2}kT_0 - \bar{\lambda}\frac{3}{2}k\frac{\partial T}{\partial x}\right).$$

Prin comparaţia cu legea lui Fourier vedem că expresia coeficientului de conductibilitate este

(8.28) $$K = \frac{1}{3}\bar{\lambda} \cdot \bar{v} \cdot n\frac{3}{2}k.$$

Ca să luăm în considerare şi alte energii, pe lângă cea de translaţie (în cazul gazelor poliatomice) este convenabil să introducem căldura specifică la volum constant c_v.

$$C_v = c_v \cdot N_A \cdot m = \frac{3}{2}kN_A \quad ; \quad \frac{3}{2}k = c_v \cdot m$$

Deci

(8.29) $$K = \frac{1}{3}\bar{\lambda} \cdot \bar{v} \cdot n \cdot m \cdot c_v = \frac{1}{3}\bar{\lambda} \cdot \bar{v} \cdot c_v \cdot \rho$$

Se observă imediat independenţa de presiune (sau de n) a coeficientului de conductibilitate termică a gazelor.

8.3.3. Conductibilitatea termică nestaţionară

Şi în cazul transportului de căldură ca şi în cazul difuziei putem scrie ecuaţia de continuitate bazându-ne pe legea conservării energiei (a căldurii). Făcând diferenţa între fluxul de căldură care intră în volumul cuprins între planele A şi B (fig.8.16) şi cel care iese găsim cantitatea de căldură rămasă în acel volum. Deci

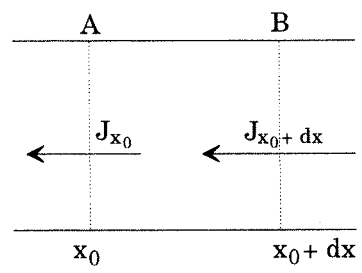


Fig. 8.16

$$(J_{x_0} - J_{x_0+dx}) \cdot S = -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \cdot S$$

Aceeaşi cantitate de căldură, rămasă în volumul dintre planele A şi B, se poate exprima şi prin ecuaţia calorimetrică raportată la timpul dt cât durează procesul $\frac{dQ}{dt} = mc_v\frac{dT}{dt}$, în care m este masa de gaz cuprinsă în volumul considerat. Pentru un volum elementar de secţiune S şi lungimea dx conţinând gaz cu densitatea ρ vom scrie $dm = \rho \cdot S \cdot dx$. Deci

$$\rho \cdot S \cdot dx \cdot c_v \cdot \frac{dT}{dt} = -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx \cdot S$$

sau

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\rho \cdot c_v\frac{dT}{dt}.$$

Introducând expresia lui J din legea lui Fourier (8.26) obţinem:

$$-K\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right) = -\rho \cdot c_v \cdot \frac{dT}{dt}$$

sau

(8.30) $$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{\rho \cdot c_v} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

ceea ce reprezintă ecuaţia de propagare a căldurii, de aceeaşi formă cu ecuaţia difuziei.

Constanta $\frac{K}{\rho \cdot c_v}$ se numeşte difuzivitate termică (cuprinde conductivitatea K, densitatea şi căldura specifică la volum constant c_v) şi joacă rolul coeficientului de difuzie din legea lui Fick. În practică este mai important să cunoaştem legile procesului tranzitoriu de propagare a căldurii, procese descrise de soluţiile ecuaţiei (8.30) în mod analog cu soluţiile ecuaţiei difuziei.

8.3.4. Măsurarea coeficientului de conductibilitate termică a gazelor

Utilizând legea lui Fourier și alegând o geometrie convenabilă a dispozitivului experimental putem măsura, relativ ușor, coeficientul de conductibilitate termică a gazelor.

Gazul de studiat este introdus între doi cilindri metalici concentrici cu razele r_1, r_2 și înălțimea comună h. Cilindrul interior este de fapt un fir încălzit prin trecerea curentului electric. Diferența de temperatură T_2-T_1 se măsoară direct cu un termocuplu. După un timp scurs de la închiderea circuitului prin firul central diferența de temperatură rămâne constantă indicând un regim staționar. Puterea W consumată pentru încălzirea firului fiind constantă, diferența de temperatură este numai funcție de conductivitatea gazului și de dimensiunile dispozitivului experimental.

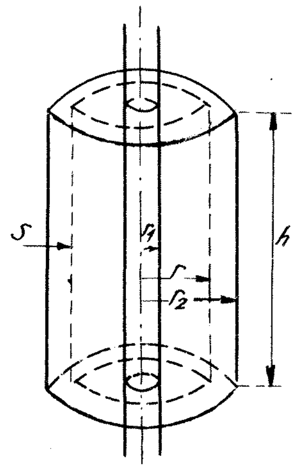


Fig. 8.17

În regim staționar cantitatea de căldură Q care pleacă de la firul central străbătând aria laterală S în unitatea de timp este egală cu puterea consumată pentru încălzire

$$Q = W.$$

Legea lui Fourier se scrie:

$$W = -K\frac{\partial T}{\partial r}\cdot S = -K\frac{\partial T}{\partial r}\cdot 2\pi r h.$$

Pentru a calcula diferența de temperatură, această ecuație diferențială o scriem sub forma:

$$dT = -\frac{W}{2\pi K h}\cdot\frac{dr}{r}.$$

Notând temperatura cilindrului de rază r_1 cu T_1 și a celui de rază r_2 cu T_2 prin integrare obținem:

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = -\frac{W}{2\pi K h}\int_{r_1}^{r_2}\frac{dr}{r}$$

și de aici

(8.31) $$T_2 - T_1 = -\frac{W}{2\pi K h}\cdot \ln\frac{r_2}{r_1}.$$

Deci, măsurând puterea consumată pentru încălzire și diferența de temperatură se poate calcula valoarea coeficientului de conductibilitate termică a gazului, dacă se cunosc dimensiunile instalației.

Sunt necesare unele măsuri de precauție pentru a înlătura curenții de convecție și pentru a face corecțiile necesare privind pierderile de căldură prin firele termocuplului și prin suporturile de sprijin ale cilindrului.

8.4. Viscozitatea gazelor. Legea lui Newton

Suntem obișnuiți ca fenomenul de viscozitate sau de frecare internă să-l asociem în primul rând lichidelor, dar el apare în gaze și în solide. Din punct de vedere macroscopic fenomenul este studiat mai ales când se studiază dinamica fluidelor, de aceea ne propunem numai să amintim legea care guvernează fenomenul pentru a arăta că este un proces de transport și apoi să calculăm coeficientul de viscozitate în cadrul teoriei cinetico-moleculare.

8.4.1. Legea lui Newton

Să considerăm un strat de gaz (sau lichid) limitat de două plăci plane paralele una deplasându-se în direcția Ox cu viteza U_x iar cealaltă fiind imobilă ($U_x = 0$). Placa mobilă va antrena moleculele de gaz cu care vine în contact imprimându-le viteza dirijată U_x, suprapusă vitezei de agitație termică. Este evident că o moleculă care datorită agitației termice se ciocnește cu placa în mișcare cu viteza U_x, va căpăta, în urma ciocnirii, o viteză suplimentară pe direcția Ox. Stratul de gaz antrenat în mișcare va antrena și el la rândul lui stratul următor, dar cu o viteză mai mică, în așa fel încât apare un gradient al vitezei pe direcția Ox perpendicular pe viteza de mișcare.

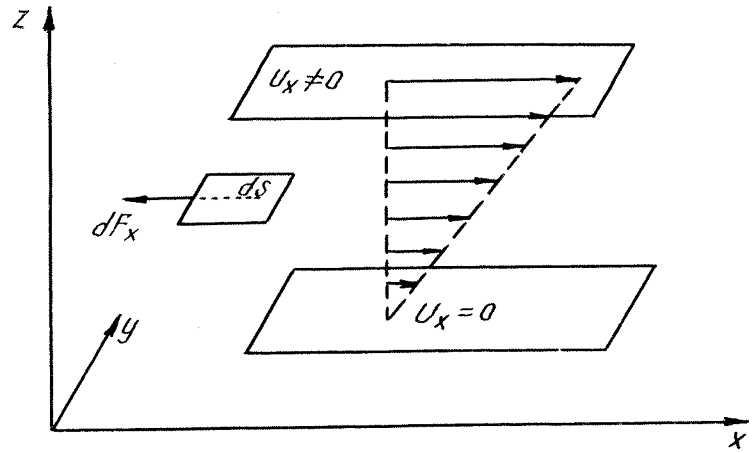


Fig. 8.18

Din punct de vedere cinetico-molecular, explicaţia (calitativă) a acestui fenomen se bazează pe luarea în considerare a transportului de impuls, dirijat de la stratul cu viteză mai mare spre stratul cu viteză mai mică. Datorită agitaţiei termice, prin suprafaţa de separaţie dS a două straturi cu viteze de mişcare diferite, moleculele difuzează în ambele sensuri transportând impulsul lor $m(U_x+dU_x)$ într-un sens şi mU_x în sens contrar. Prin aceasta se realizează un transport de impuls de la stratul cu viteză mai mare spre stratul cu viteză mai mică.

Fenomenul de viscozitate, sau de frecare internă poate fi evaluat prin forţa de frecare ce se exercită asupra unităţii de suprafaţă ce separă două straturi cu viteze diferite. Încă în 1686, Newton a observat că această forţă este proporţională cu gradientul vitezei pe direcţia perpendiculară pe direcţia de mişcare.

(8.32) $$\frac{dF_x}{dS}=-\eta\frac{dU_x}{dz}.$$

Factorul de proporţionalitate η se numeşte coeficient de viscozitate sau coeficient de frecare internă. Semnul minus (-) s-a introdus pentru a preciza că forţa de frecare (internă) este îndreptată în sens contrar mişcării şi prin aceasta se păstrează aceeaşi formă pentru legile celor trei fenomene de transport.

Pentru a defini pe η procedăm ca în cazurile precedente; considerând $dS = 1$ şi $\frac{dU_x}{dz} = 1$ rezultă că forţa de frecare este numeric egală cu coeficientul de viscozitate. Dimensiunile acestui coeficient rezultă din relaţia:

$$[\eta]=\frac{\left[\frac{dF_x}{dS}\right]}{\left[\frac{dU}{dz}\right]}=L^{-1}\cdot M\cdot T^{-1}.$$

În sistemul internaţional, η se măsoară în $N\cdot s/m^2$, unitate numită şi decapoise (daP). Denumirea provine de la unitatea de viscozitate în sistemul CGS care este $1\frac{g}{cm\cdot s}$ = 1P (Poise), după numele lui J.Poiseuille (1799-1869).

Din legea lui Newton în forma de mai sus nu rezultă că viscozitatea este un fenomen de transport. Dar dacă luăm în considerare că $F\cdot dt=d(mv)$, relaţia (8.32) devine:

$$\frac{d(mv)}{dt\cdot dS}=-\frac{dU_x}{dz}$$

ceea ce arată că impulsul transportat în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă este proporţional cu gradientul de viteză.

Regimul nestaţionar al fenomenului de viscozitate este mai mult o problemă de curgere a fluidelor şi fiind o problemă mult mai complicată nu o putem aborda aici. În schimb precizăm că şi frecarea internă, ca şi celelalte

fenomene de transport, are loc în orice substanţă sub orice formă de agregare. În solide nu este posibilă o deplasare a două straturi adiacente pe o distanţă prea mare fără a produce o ruptură, o forfecare, dar este posibilă o deplasare oscilatorie pe distanţe mici.

Pentru a menţine mişcarea de oscilaţie este necesară cheltuirea unei energii care se transformă în căldură datorită existenţei forţelor de frecare internă ce se opun mişcării.

În majoritatea cazurilor coeficientul de viscozitate este o mărime constantă aşa cum am presupus şi noi în considerentele de mai sus. Fluidele pentru care η este constant se numesc fluide newtoniene. Există însă şi multe excepţii. De exemplu o suspensie de ciment are o viscozitate mică la o mişcare cu viteză mare (când este agitat). Unele uleiuri au o comportare asemănătoare, sau complet opusă. Asupra valorii lui η pentru diferite gaze vom reveni în paragraful următor.

8.4.2. Calculul coeficientului de viscozitate

Urmând calea pe care am mers pentru a calcula coeficienţii D şi K vom stabili şi expresia legăturii dintre η şi mărimile moleculare caracteristice gazului. Impulsul transportat în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă, pe direcţia gradientului de

$$\frac{d(mv)}{dt\cdot dS}=J_z=-\frac{1}{6}n\bar{v}\left[m\cdot U_0+\bar{\lambda}\frac{\partial(mU_x)}{\partial z}\right]+\frac{1}{6}n\bar{v}\left[mU_0-\left(\frac{m\partial U_x}{\partial t}\right)\right]$$

$$J_z=-\frac{1}{3}n\cdot\bar{v}\cdot\bar{\lambda}\frac{\partial(mU_x)}{dz}$$

şi prin comparaţie cu legea lui Newton (8.32) rezultă:

(8.33) $$\eta=\frac{1}{3}n\cdot m\cdot\bar{v}\cdot\bar{\lambda}=\frac{1}{3}\bar{v}\cdot\bar{\lambda}\cdot\rho.$$

Măsurarea coeficientului de viscozitate se poate face studiind curgerea gazului printr-un tub de lungime l şi rază R, sub acţiunea unei diferenţe de presiune ΔP, când volumul gazului scurs în unitatea de timp este dat de formula lui Poiseuille

(8.34) $$V=\frac{\pi\cdot R^4}{8\eta}\cdot\frac{\Delta P}{l}.$$

Altă metodă de măsurare a lui η se bazează direct pe legea lui Newton şi este analizată în paragraful următor.

8.4.3. Măsurarea coeficientului de viscozitate a gazelor

Metoda clasică este cea folosită de Maxwell. Un număr de discuri din sticlă sunt suspendate cu un fir cu torsiune în poziţie orizontală. Aceste

discuri sunt făcute să oscileze între alte discuri fixe. Neglijând pierderile de energie în firul de suspensie, sistemul mobil va oscila un timp foarte lung dacă ar fi plasat în vid. Deci amortizarea oscilaţiilor se produce numai din cauza viscozităţii gazului.

Legea de mişcare a echipajului mobil se stabileşte în modul următor. Oscilaţiile fiind lente se poate considera curgerea laminară şi se aplică legea lui Newton. Considerăm pe o faţă a unui disc un inel circular cuprins între razele r şi r+dr, aria lui fiind

$$dS = 2\pi r dr.$$

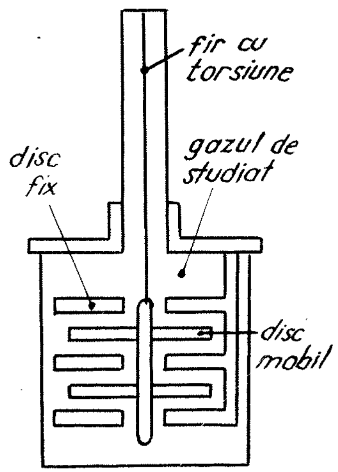


Fig. 8.19

Dacă viteza unghiulară a discului mobil este ω, viteza liniară este $r\omega$ şi gradientul de viteză este $\frac{du_x}{dz} = \frac{r\omega}{l}$ unde l este distanţa între discul mobil şi discul fix vecin. Cu aceste înlocuiri legea lui Newton devine:

$$dF = -\eta \frac{r\omega}{l} \cdot 2\pi r dr.$$

Momentul forţei este

$$dM_F = dF \cdot r = -\eta \frac{2\pi\omega}{l} r^3 dr.$$

Momentul total acţionând asupra unei singure feţe a unui disc este:

$$M_F = -\frac{2\pi\eta\omega}{l}\int_0^R r^3 dr = -\frac{\pi\eta\omega}{2l}R^4$$

unde am notat cu R raza discului.

Scriind legea a doua a dinamicii pentru sistemul mobil în oscilaţie liberă obţinem ecuaţia de mişcare a sistemului format din n discuri (fiecare cu două feţe)

$$-2n\frac{\pi\eta}{2l}\cdot R^4 \cdot \frac{d\alpha}{dt} - C\cdot\alpha = I\frac{d^2\alpha}{dt^2}.$$

Primul termen reprezintă momentul forţelor de frecare, în care am înlocuit pe ω cu $\frac{d\alpha}{dt}$, al doilea termen reprezintă momentul cuplului de torsiune al firului de suspensie, C fiind constanta de torsiune a firului. Ambii termeni sunt cu semn negativ deoarece se opun mişcării. Termenul din dreapta reprezintă produsul dintre momentul de inerţie I al întregului sistem mobil şi acceleraţia lui unghiulară. Ordonând altfel termenii ecuaţiei obţinem forma cunoscută a ecuaţiei diferenţiale a mişcării oscilatorii amortizate.

$$I\frac{d^2\alpha}{dt^2} + \frac{n\pi R^4\eta}{l}\cdot\frac{d\alpha}{dt} + C\cdot\alpha = 0.$$

Împărţind cu I şi notând $\frac{n\pi R^4\eta}{I\cdot l} = 2\delta$ şi $\frac{C}{I} = \omega_0^2$, ecuaţia capătă forma:

(8.35) $$\frac{d^2\alpha}{dt^2} + 2\delta\frac{d\alpha}{dt} + \omega_0^2\alpha = 0.$$

În cazul experienţei noastre ne interesează numai situaţia când sistemul oscilează şi acest lucru are loc dacă $\delta^2 < \omega_0^2$. Soluţia ecuaţiei în acest caz este

(8.36) $$\alpha = M\cdot e^{-\delta t}\cdot\sin(\omega t - \rho)$$

în care M şi ρ sunt două constante determinate de condiţiile iniţiale ale mişcării.

Observăm că α, unghiul de rotaţie a sistemului, variază sinusoidal cu o amplitudine care descreşte exponenţial în timp. Dacă facem raportul amplitudinilor la două momente ale oscilaţiei separate printr-o perioadă T, obţinem:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{M\cdot e^{-\delta T}}{M\cdot e^{-\delta(t+T)}} = e^{\delta T}$$

De aici, se vede că timpul necesar ca amplitudinea oscilaţiilor să scadă de e ori ($\delta T=1$) este tocmai $\tau = \frac{1}{\delta}$. Înlocuind valoarea lui δ, rezultă

(8.37) $$\tau = \frac{2I\cdot l}{n\pi\cdot R^4\eta}.$$

Măsurând pe τ şi cunoscând datele constructive ale aparatului se poate calcula valoarea lui η. Pentru măsurători de precizie sunt necesare corecţii privind efectul marginilor şi al firului de suspensie.

8.5. *Concordanţa rezultatelor teoretice cu datele experimentale*

În paragrafele anterioare am dedus expresiile celor trei coeficienţi de transport în gaze

$$D = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v} \quad ; \quad K = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}\cdot\rho\cdot c_v \quad \text{şi} \quad \eta = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}\cdot\rho.$$

Se observă că între ei există relaţiile

(8.38) $$\rho\cdot D = \eta \quad ; \quad K = \rho\cdot c_v\cdot D \quad \text{şi} \quad \frac{K}{\eta} = c_v,$$

care permit calcularea valorii a doi coeficienţi, când se cunosc valorile mărimilor ρ şi c_v şi se măsoară valoarea celui de al treilea, în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură. Ultima dintre relaţiile (8.38) ne oferă posibilitatea verificării valabilităţii teoriei prezentate mai sus. Datele experimentale pentru un număr mare de gaze au arătat că această relaţie nu este chiar corectă şi că trebuie modificată introducând un factor de corecţie A, de ordinul unităţii

$$\frac{K}{\eta} = A \cdot c_v .$$

Valoarea constantei A pentru diferite gaze este dată în tabelul 8.2. iar teoria riguroasă a fenomenelor de transport pentru gaze cu molecule sferice arată că într-adevăr $A \approx 2{,}5$.

Teoria simplă prezentată de noi are totuşi o fundamentare corectă, confirmată de faptul că reuşeşte să prezinte dependenţa coeficienţilor de transport D, K şi η de presiune şi de temperatură, într-un interval destul de larg.

TABELUL 8.2

Gazul	A	Gazul	A	Gazul	A
Heliu	2,51	Kripton	2,54	Azot	1,97
Neon	2,47	Xenon	2,57	Oxigen	1,91
Argon	2,53	Hidrogen	2,02	Clor	1,79

De exemplu, pentru argon, la temperatura de 40°C, viscozitatea rămâne constantă în intervalul de presiune 0,01-50 atmosfere (fig.8.20a). Concordanţa este uimitor de bună pe un interval de presiune atât de larg. Aceasta dovedeşte că modelul în care atomii sunt consideraţi sfere rigide este adecvat pentru acest interval de presiuni, dar nu mai este bun la presiuni mai mari. La temperatura camerei şi 1500 atm. argonul gazos devine mai dens decât apa şi drumul liber mediu este comparabil cu diametrul atomic (2-3 Å).

Aceleaşi considerente se pot face şi asupra coeficientului de conductibilitate termică

$$K = \frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{2}\,n\sigma} \cdot m \cdot n \cdot \bar{v} \cdot c_v = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} m \cdot c_v \cdot \bar{v}.$$

Sau, introducând căldura molară $C_v = N_A \cdot m \cdot C_v$ rezultă

$$K = \frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma N_A} \cdot c_v \cdot \bar{v}.$$

Toate mărimile sunt constante pentru un gaz dat, iar $\bar{v}$, depinde numai de temperatură, deci şi K trebuie să fie independent de presiune.

Rezultatele experimentale au confirmat acest rezultat al teoriei cinetice într-un domeniu larg de temperaturi, ca şi pentru η (fig. 8.20 c,d). Atât η cât şi K sunt proporţionale cu $\bar{v}$, deci cu $\sqrt{T}$, ceea ce se constată şi experimental (fig.8.20. e,f). Abaterea curbei pline (experimentale) de la cea punctată (calculată) se explică prin scăderea secţiunii efective de ciocnire (creşterea lui η, respectiv K) la temperaturi înalte. Este curios că gazele devin mai vâscoase la temperaturi ridicate. Practica noastră zilnică este limitată la lichide, care la temperaturi înalte sunt mai puţin vâscoase.

Spre deosebire de viscozitate şi conductibilitate termică, autodifuzia gazelor este invers proporţională cu densitatea, deci scade cu presiunea

$$D = \frac{1}{3}\bar{\lambda} \cdot \bar{v} = \frac{1}{3}\frac{1}{\sqrt{2}\,n\sigma} \cdot \bar{v}.$$

Deci

$$D = \frac{1}{3\sqrt{2}\,\sigma} \cdot \frac{m}{\rho} \cdot \bar{v}.$$

Deoarece celelalte mărimi nu depind de presiune, la temperatură constantă, produsul D·ρ rămâne constant la orice presiune. Măsurătorile au confirmat acest lucru pentru presiuni între 1 şi 300 atm.

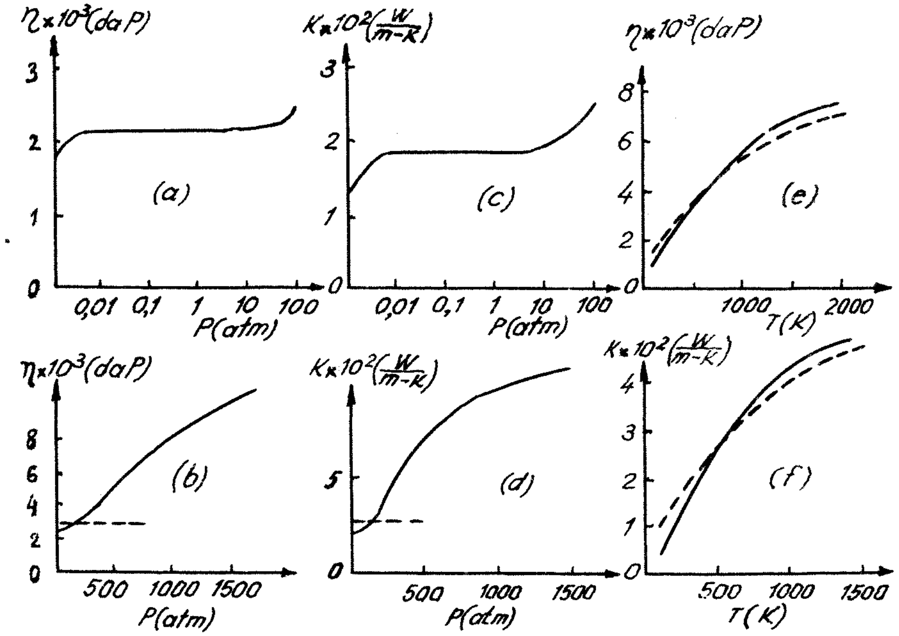


Fig 8.20

În concluzie, din punct de vedere calitativ, rezultatele teoriei cinetice, în condiţiile precizate mai sus sunt confirmate de experienţă, dar din punct de vedere cantitativ concordanţa nu mai este atât de bună, şi aceasta se observă dacă ne referim la valorile secţiunii efective de ciocnire. Curba punctată (1) din fig. 8.21 este calculată cu $\sigma = 22.10^{-16}cm^2$, iar curba (2), luând $\sigma = 8,8.10^{-16}cm^2$ în timp ce pentru autodifuzie trebuie să se ia $\sigma = 16,10^{-16}cm^2$. Diametrul moleculelor corespunzător diferitelor valori ale lui σ sunt: 2,6 Å; 1,7 Å şi 2,25 Å faţă de 3,35 Å cât se deducea din densitatea argonului solid la 0 K. Diferenţa este în sensul aşteptat, dacă ne referim şi la alte rezultate experimentale.

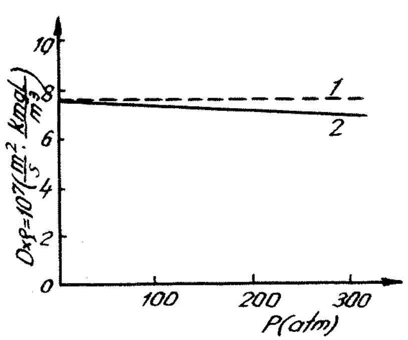


Fig. 8.21

Este normal să apară unele diferenţe între valorile rezultate pentru diametrul molecular din studiul densităţii argonului solid şi cele rezultate din studiul fenomenelor de transport în gaze. Diferenţele între valorile secţiunilor efective de ciocnire în gaze pentru cele trei fenomene pot fi micşorate dacă se fac unele corecţii. Un aspect neglijat este următorul.

În calculul numărului de particule care lovesc peretele, sau o suprafaţă în interiorul gazului, în unitatea de timp şi pe unitatea de suprafaţă am presupus că toate direcţiile de mişcare a moleculelor sunt echivalente. Această presupunere nu este strict corectă. Pentru un gaz în echilibru termodinamic toate direcţiile de mişcare sunt echivalente, dar în cazul când apar fenomenele de transport există o mişcare dirijată (de transport) care creează o direcţie privilegiată. În cazul difuziei şi a conductibilităţii termice, direcţia privilegiată nu mai este direcţia pe care este orientat impulsul. Luând în considerare toate aceste corecţii, mare parte din neconcordanţele dintre teorie şi experienţă dispar.

8.6. *Fenomene de transport în gaze rarefiate*

Am văzut că teoria cinetico-moleculară a fenomenelor de transport conduce la rezultate concordante cu datele experimentale pentru gaze aflate la presiuni între 0,01 şi 100 atmosfere. La presiuni mai mari, densitatea gazului se apropie de densitatea lichidelor şi caracterul fenomenelor se modifică în mod corespunzător. La presiuni mai mici rarefierea gazelor este atât de accentuată încât drumul liber mediu poate depăşi dimensiunile vasului şi nu mai putem explica fenomenele de transport prin existenţa ciocnirilor intermoleculare. În aceste condiţii apar fenomene specifice

gazelor rarefiate. Starea de rarefiere a gazelor se mai numeşte mai puţin corect şi vid sau vacuum. Interpretarea teoretică a fenomenelor de transport este mai uşoară în cazul gazelor dense (drumul liber mediu $\bar{\lambda}$ mult mai mic decât dimensiunile liniare d ale vasului) şi în cazul gazelor rarefiate numite şi "gaze Knudsen" ($\bar{\lambda} >> d$). În cazul când $\bar{\lambda} \approx d$ problemele sunt ceva mai complicate.

8.6.1. *Efuzia* (difuzia prin orificii mici a gazelor rarefiate)

Să analizăm în primul rând ce modificări suferă fenomenul de difuzie când presiunea gazului scade. Evident că în situaţia când drumul liber mediu este mai mare decât dimensiunile vasului procesul de difuzie nu depinde numai de caracteristicile gazului, $\bar{\lambda}$ şi $\bar{v}\left(D = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\cdot\bar{v}\right)$, ci şi de dimensiunile vasului care limitează drumul liber al moleculelor. Să considerăm un vas separat în două compartimente printr-o membrană subţire, în care există o deschidere de arie S. Dacă presiunea gazului în cele două compartimente este diferită, de exemplu $P_1 > P_2$, gazul va difuza dintr-un compartiment în altul. Fenomenul se poate desfăşura în moduri diferite funcţie de aria S a deschiderii şi de presiunea gazului. Dacă dimensiunile deschiderii sunt mai mari decât drumul liber mediu al moleculelor, fiecare moleculă va suferi mai multe ciocniri cu alte molecule în timp ce traversează deschiderea. Are loc fenomenul de difuzie analizat mai sus şi acesta se suprapune unei curgeri macroscopice a gazului prin deschiderea de arie S. Dacă diametrul deschiderii este mic în comparaţie cu drumul liber mediu, ceea ce se realizează printr-un diametru mic al deschiderii şi o presiune redusă a gazului, atunci moleculele care trec prin deschidere nu vor suferi ciocniri cu alte molecule în timpul traversării deschiderii.

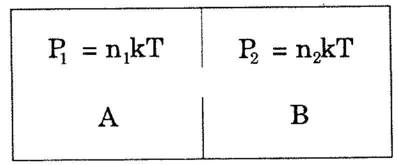


Fig. 8.22

Pentru a evalua numărul de molecule care trec în unitatea de timp prin unitatea de arie a deschiderii dintre cele două compartimente, trebuie să facem diferenţa între numărul de molecule care lovesc, în unitatea de timp, suprafaţa de arie S dintr-o parte şi din alta. Utilizând relaţia (8.10) avem

$$N_1 = \frac{1}{4}n_1\bar{v}S \quad ; \quad N_2 = \frac{1}{4}n_2\bar{v}S \quad \text{şi} \quad N = N_1 - N_2 = \frac{\bar{v}S}{4}(n_1 - n_2)$$

şi introducând presiunea din p = nkT rezultă

$$N = \frac{1}{4}\frac{\bar{v}S}{kT}(p_1 - p_2). \qquad (8.39)$$

Deci şi în cazul presiunilor reduse, în gaze rarefiate, pentru curgerea gazului printr-o deschidere mică este necesară o diferenţă de presiune. Acest proces de difuzie a gazelor prin orificii mici se numeşte *efuzie*.

Numărul de molecule care trece în unitatea de timp prin unitatea de arie se mai poate scrie şi sub forma

$$\frac{N}{S} = \frac{1}{4}\frac{v}{kT}(p_1 - p_2) = \frac{p_1 - p_2}{4kT}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}, \quad (8.40)$$

ceea ce arată dependenţa de masa molară a gazului. La aceeaşi temperatură, un gaz uşor efuzează mai repede decât unul greu. Fenomenul stă la baza unei metode de separare a izotopului de uraniu ^{235}U. Uraniul natural este în majoritate ^{238}U, conţinând ^{235}U numai în proporţie de 0,7%. Pentru separarea celor doi izotopi se transformă uraniul în hexafluorură de uraniu, care este un gaz. Diferenţa de masă moleculară a celor doi izotopi fiind numai de 1%, o trecere a hexafluorurii de uraniu natural printr-o membrană poroasă duce la o creştere a concentraţiei izotopului ^{235}U de la 0,7% la 0,7035%, ceea ce arată că operaţia trebuie repetată de un număr mare de ori, pentru a obţine o concentraţie utilă.

8.6.2. Conductibilitatea termică

După cum rezultă din expresia coeficientului de conductibilitate termică ($K = \frac{1}{3}\rho \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot c_v$), la presiuni reduse gazele devin foarte buni izolatori termici. Densitatea lor scade, drumul liber mediu devine mai mic decât dimensiunile vasului şi procesul de transmitere a căldurii nu mai poate fi interpretat ca un proces de ciocnire între molecule. Transmiterea căldurii se face fără gradient de temperatură, moleculele ciocnind succesiv pereţii vasului. Cantitatea de căldură transmisă este proporţională cu numărul de particule care ciocnesc paretele, deci proporţional cu concentraţia şi în ultimă instanţă cu presiunea gazului. Pe această constatare se bazează construcţia vaselor "dewar" utilizate atât în laborator cât şi în activitatea generală a oamenilor ca vase "termos". Aceste vase sunt foarte bune izolatoare termice datorită faptului că între pereţii lor dubli se realizează un vid înaintat, iar pierderile de căldură prin radiaţie se limitează prin depunerea pe pereţi a unui strat reflector.

Pe baza dependenţei de presiune a conductivităţii termice a gazelor rarefiate se construiesc manometrele termoelectrice şi cele cu rezistenţă. Temperatura unui fir încălzit cu un curent electric constant este determinată de pierderile de căldură prin mediul înconjurător. Dacă acesta este un gaz rarefiat, conductivitatea lui termică depinde de presiune, deci şi temperatura firului va depinde de presiunea gazului. Măsurând această temperatură, prin variaţia rezistenţei electrice sau cu un termocuplu, putem măsura presiunea gazului.

8.6.3. Fenomenul de viscozitate în gaze rarefiate

Viscozitatea, ca fenomen de frecare internă, îşi pierde sensul în cazul gazelor rarefiate, când nu există ciocniri între molecule. Moleculele transmit impulsul lor direct peceţilor şi forţele de frecare apar doar la contactul cu peretele, nu şi în interiorul gazului. O astfel de curgere se numeşte *curgere moleculară*.

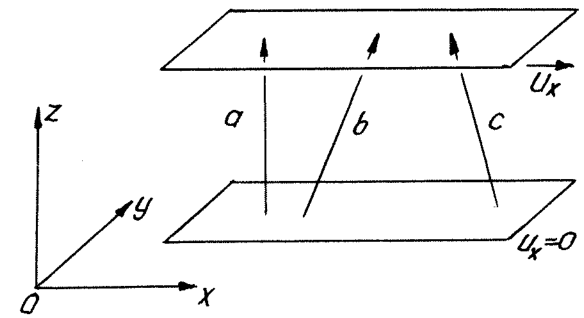


Fig. 8.23

Să considerăm două plăci plane, una fixă şi una mobilă, între ele aflându-se un gaz la presiune redusă. Spre deosebire de cazul gazelor dense, în cazul gazelor rarefiate nu există un gradient de viteză pe direcţia Oz (Fig. 8.23). O moleculă care a lovit placa fixă se deplasează fără ciocniri până la placa mobilă şi apoi din nou spre cea fixă. Fiecare moleculă care pleacă de la placa fixă spre cea mobilă va străbate distanţa dintre plăci cu o anumită viteză pe direcţia Oz, dar având şi o componentă ($-U_x$) a vitezei relative faţă de placa mobilă, şi ca urmare, prin ciocnire, îi transferă plăcii mobile impulsul ($-m \cdot U_x$), frânând-o. Acelaşi impuls este transferat şi de moleculele care se deplasează oblic (cazurile b şi c, Fig. 8.23). Impulsul transferat în unitatea de timp pe suprafaţa de arie S este dat de produsul între numărul de molecule care cad în unitatea de timp pe aria S şi impulsul transferat de fiecare moleculă,

$$N \cdot m \cdot U_x = \frac{1}{4} n \cdot \bar{v} \cdot S \cdot m \cdot U_x.$$

Deci, forţa de frânare a plăcii mobile are expresia

$$F = \frac{1}{4} n \cdot \bar{v} \cdot S \cdot m \cdot U_x \quad \text{sau} \quad \frac{F}{S} = \frac{1}{4} n \cdot m \cdot \bar{v} \cdot d \cdot \frac{U_x}{d} \quad (8.41)$$

şi coincide cu legea lui Newton (8.32) dacă socotim că drumul liber mediu $\bar{\lambda}$ este egal cu distanţa între plăci, pe care am notat-o cu d. Diferenţa constă în apariţia factorului 1/4 în loc de 1/3. Deci forţa de frecare depinde numai de viteza plăcii mobile şi nu de distanţa între plăci ($d < \bar{\lambda}$), căci nu există un gradient de viteză. Pe acest fenomen se bazează funcţionarea pompelor moleculare (vezi § 8.7.1), şi este luat în considerare la proiectarea conductelor, a tuburilor de legătură, în instalaţiile de vid.

8.6.4. Alte fenomene specifice gazelor rarefiate

a) *Efectul Knudsen sau efuzia termică.* Un gaz în stare de echilibru este caracterizat prin valori constante, în tot volumul, ale parametrilor intensivi, presiune şi temperatură. Două volume de gaz în contact mecanic sunt la aceeaşi presiune, dar pot avea temperaturi diferite. Echilibrul termic se atinge când şi temperaturile sunt egale. Acest proces se realizează prin intermediul ciocnirilor între molecule.

Să vedem ce se întâmplă în cazul gazelor rarefiate, în care nu există ciocniri între molecule. Să ne imaginăm un dispozitiv (Fig.8.24) format din două incinte, 1 şi 2, separate printr-un perete poros cu dimensiunile porilor mai mici decât drumul liber mediu al moleculelor. Prin peretele poros are loc un proces de efuzie, dar nu datorită diferenţei de presiune sau difereţei de masă moleculară, ci datorită diferenţei de temperatură; $T_1 > T_2$. Iniţial deschidem robinetul R pentru a egaliza presiunea în cele două incinte conţinând acelaşi gaz. Deci $p_1 = p_2$ şi $T_1 > T_2$. La închiderea robinetului se observă o ridicare a nivelului lichidului în ramura B (scăderea presiunii în incinta 2) şi coborârea în ramura A (creşterea presiunii în incinta 1). Fenomenul se explică prin trecerea gazului, prin peretele poros, din incinta cu temperatura mai coborâtă în cea cu temperatura mai ridicată. Fenomenul este cunoscut ca *efectul Knudsen* sau *efuzie termică*. Starea de echilibru între cele două incinte se realizează când numărul de molecule care trec prin peretele poros, dintr-o parte şi din alta, este acelaşi. Scriind acest lucru rezultă

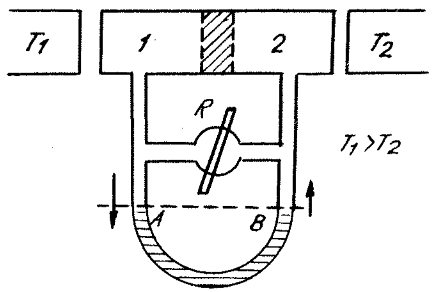


Fig. 8.24

$$\frac{1}{4}n_1\bar{v}_1 S = \frac{1}{4}n_2\bar{v}_2 S \quad \text{sau} \quad \frac{P_1\bar{v}_1}{kT_1} = \frac{P_2\bar{v}_2}{kT_2}$$

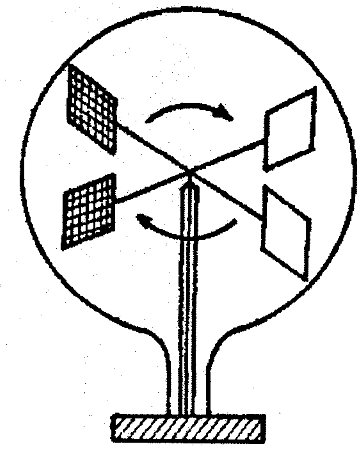
şi introducând vitezele medii ca funcţii de temperatură rezultă

$$\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \qquad (8.42)$$

ceea ce arată că în incinta cu temperatura mai ridicată se va stabili şi o presiune mai mare. Dacă robinetul R rămâne deschis se va stabili un curent de gaz prin peretele poros, curgând dinspre incinta rece spre cea caldă.

Efuzia termică joacă un rol important în fenomenul de "respiraţie" a solului. În timpul zilei stratul superficial se încălzeşte şi aerul din straturile mai adânci şi mai reci vine spre suprafaţă prin efuzie. Noaptea procesul se petrece în sens invers, asigurându-se astfel oxigenarea solului.

b) *Efectul radiometric* constă în faptul că un corp încălzit neuniform şi scufundat într-un gaz rarefiat are tendinţa să se deplaseze în sensul descreşterii temperaturii. Fenomenul poate fi pus în evidenţă cu ajutorul *radiometrului lui Crookes* (1832-1919). Într-un balon de sticlă din care s-a scos aerul, pentru ca drumul liber mediu să fie mai mare decât diametrul balonului, se suspendă pe un ac patru palete uşoare având o faţă lucioasă şi o faţă înegrită (Fig.8.25) Sub acţiunea luminii cele două feţe se încălzesc diferit şi sistemul se pune în mişcare de rotaţie cu faţa lucioasă a paletelor înainte.


Fig. 8.25

Moleculele care ciocnesc paletele, pe ambele feţe, vin spre acestea cu viteza corespunzătoare temperaturii peretelui balonului de sticlă de la care au plecat. După ciocnirea cu paletele se vor îndepărta de acestea cu viteza corespunzătoare temperaturii suprafeţei (negre sau lucioase) cu care s-au ciocnit. Sub acţiunea luminii, suprafaţa neagră se încălzeşte mai mult şi ca urmare moleculele care o lovesc cu viteza v vor pleca cu viteza $v_1 > v$. Impulsul iniţial al sistemului paletă-moleculă este $m\bar{v}$, paleta plecând din repaus. După ciocnire este $M \cdot V + m \cdot \bar{v}_1 = m \cdot \bar{v}$, ceea ce arată că paleta trebuie să capete o mişcare de sens contrar cu mişcarea moleculei după ciocnire. Deci sistemul se va roti cu faţa lucioasă înainte.

8.7. *Obţinerea şi măsurarea presiunilor joase*

Am văzut că (§8.5) valorile coeficienţilor de transport în gaze au valori constante numai într-un anumit interval de presiuni. Dacă un gaz este comprimat la presiuni de câteva zeci sau sute de atmosfere, coeficientul de viscozitate η şi cel de conductibilitate termică K încep să crească, iar la presiuni sub o sutime de atmosferă valorile acestor coeficienţi încep să scadă. Proprietăţile gazelor comprimate se apropie de cele ale lichidelor. La presiuni reduse gazele au comportare diferită faţă de cea cunoscută la presiuni medii ceea ce determină unele modificări şi în fenomenele de transport. Reducerea presiunii gazelor se face cu ajutorul pompelor de vid. Când într-un recipient se realizează o stare de rarefiere a gazului se spune că se realizează o stare de vid sau vacuum. Termenul nu este adecvat deoarece chiar la presiuni reduse, de ordinul 10^{-14} torr, într-un centimetru cub se mai află încă 300-400 molecule.

8.7.1. Obţinerea presiunilor joase

Pompele cele mai răspândite, în laboratoare şi în industrie sunt pompele rotative cu ulei şi pompele de difuzie cu ulei. Caracteristicile tehnice principale ale unei pompe de vid sunt:

- Presiunea iniţială sau vidul preliminar de la care începe să funcţioneze,
- presiunea limită sau vidul pe care îl poate realiza şi
- viteza de pompare măsurată în metri cubi pe oră (la presiunea iniţială).

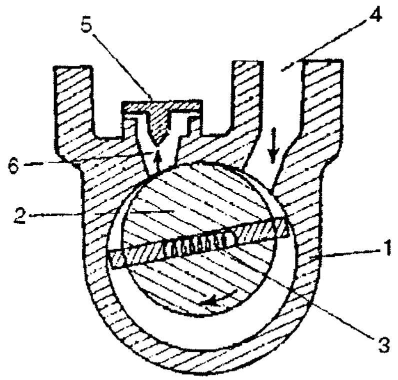


Fig. 8.26

În principiu, o *pompă rotativă cu ulei* constă dintr-o carcasă (1. Fig. 8.26) în interiorul căreia se roteşte excentric un rotor (2) care este traversat diametral de două palete presate pe carcasă de un arc (3). La rotire, în sensul indicat pe figură, spaţiul delimitat de rotor, palete şi carcasă (în legătură cu spaţiul ce urmează a fi vidat) se măreşte, gazul fiind expansibil îl ocupă, iar după o rotire cu 180° este separat de conducta de admisie (4) şi apoi comprimat până la presiunea care permite deschiderea supapei (5) şi evacuarea gazului prin conducta de evacuare (6). Pentru o bună funcţionare trebuie să se realizeze o ungere abundentă, asigurând astfel etanşeitatea între rotor şi carcasă în regiunea de contact şi între palete şi carcasă. Ungerea se asigură scufundând întregul ansamblu într-o baie de ulei.

Pompele rotative cu ulei funcţionează începând de la presiunea atmosferică şi realizează presiuni limită de 10^{-3} - 10^{-4} torr. Această performanţă se realizează, de obicei, prin conectarea a două pompe în serie, plasate în aceeaşi baie de ulei. Viteza de rotire a acestor pompe este de 200-600 rot/minut şi se pot realiza debite de 1 - 1000 m^3/oră la presiunea atmosferică, depinzând de dimensiunile pompei.

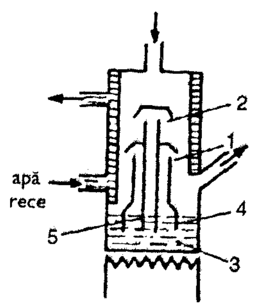


Fig. 8.27

Pompele de difuzie cu vapori de ulei se bazează pe fenomenul de antrenare prin difuzie a moleculelor de gaz, din recipientul de vidat, într-un curent de vapori de ulei, spre deschiderea de evacuare a pompei. Vaporii condensează pe peretele rece al pompei, iar gazul antrenat este evacuat de pompa rotativă racordată în serie cu pompa de difuzie. Deci

pompele de difuzie au nevoie de un vid preliminar de aproximativ 10^{-2} torr pentru a intra în funcţiune. Presiunea limită realizabilă este determinată de presiunea vaporilor şi de gazele care se degajă în interiorul instalaţiei de vidat, în timpul funcţionării pompei. Obişnuit se ating presiuni de ordinul 10^{-6} torr. Viteza de pompare, la 10^{-7} torr, poate varia, după dimensiunile pompei, de la câţiva metri cubi pe oră până la 50 sau chiar 100 m^3/h.

Neajunsul pompelor de difuzie cu vapori de ulei constă în faptul că pe măsură ce funcţionează, uleiul se îmbogăţeşte în fracţiuni uşor volatile şi aceasta duce la o înrăutăţire a vidului limită. Evitarea acestui fenomen se realizează prin construirea pompelor de difuzie cu fracţionare în faza lichidă sau în faza gazoasă. Schema unei pompe cu vapori de ulei cu fracţionare în faza lichidă este prezentată în figura 8.27. Vaporii de ulei care ies prin deschiderile (1) şi (2) antrenează moleculele de gaz din incinta de vidat şi apoi ajungând la peretele rece al pompei condensează scurgându-se în evaporatorul de la bază (3). Gazul este evacuat de pompa de vid preliminar. Uleiul ajuns în evaporator pătrunde sub clopotul (4) şi se mişcă spre centru ajungând sub tubul (5). În acest timp uleiul este încălzit şi fracţiunile cele mai volatile se evaporă sub clopotul (4) ieşind prin deschiderea (1), iar cele mai greu volatile se evaporă sub tubul (5) ieşind prin deschiderea (2). Astfel, în apropierea incintei de vidat (deschiderea 2) ajung numai fracţiunile greu volatile ceea ce permite atingerea unor presiuni limită mai joase.

Obţinerea unor presiuni limită mai coborâte, de ordinul 10^{-9} torr se realizează cu ajutorul absorbanţilor. Avantajul metodei constă şi în faptul că poate fi utilizată în incinte închise definitiv (tuburi electronice, tuburi cinescop, tuburi de raze X). Absorbantul (cărbune activ sau metal) reţine prin absorbţie sau reacţie chimică urmele de gaz care se mai află în incintă, reducând presiunea de la 10^{-6} torr la 10^{-8} sau 10^{-9} torr. În instalaţii experimentale, nu prea voluminoase, presiunea poate fi redusă şi mai mult prin răcire cu azot lichid (77 K) sau heliu lichid (4,2 K) ceea ce face ca urmele de gaz să condenseze pe peretele rece al vasului. Astfel se obţine vidul ultraînalt de ordinul 10^{-14} torr.

8.7.2. Măsurarea presiunilor joase

Pentru a măsura, în valoare absolută, presiunea în interiorul unui fluid ar trebui să măsurăm forţa care acţionează asupra unităţii de suprafaţă. Pentru aceasta s-au construit diverse aparate numite manometre. *Manometrul cu mercur* indică direct presiunea prin diferenţa de nivel a mercurului în cele două ramuri ale unui tub în formă de U (Fig. 8.28). În spaţiul de deasupra mercurului din ramura închisă nu există gaz ci numai vapori de mercur a căror presiune la T = 293K este de 0,0013 torr, deci neglijabilă în raport cu presiunea cea mai mică (1 torr) cât se poate măsura cu aceste manometre.

Presiuni mai mari de 0,1 torr se pot măsura şi cu *manometrele mecanice*, bazate pe deformarea unui tub elastic elicoidal, de secţiune ovală, în care pătrunde fluidul a cărui presiune dorim să o măsurăm. Gradul de deformare a tubului este măsurat pe cale mecanică sau optică. Presiunea indicată de aceste manometre este raportată la presiunea atmosferică, care se exercită pe partea exterioară a tubului curbat.

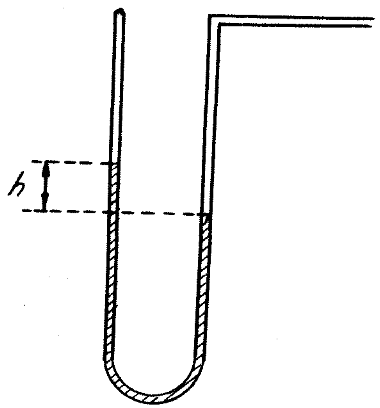


Fig. 8.28

Pentru măsurarea presiunilor cuprinse între 10^{-6} torr şi 10^{-1} torr se utilizează manometrul de compresie (Mac-Leod) bazat pe legea Boyle Mariotte. Un volum cunoscut de gaz la o presiune necunoscută se comprimă până la o presiune măsurabilă cu manometrul cu mercur. Manometrul (Fig. 8.29) este racordat prin tubul A la incinta în care se realizează presiunea redusă ce urmează să fie măsurată. Poziţia rezervorului R trebuie să fie destul de joasă pentru ca nivelul mercurului să fie sub indicele K, încât în balonul B gazul să fie la presiunea de măsurat. Prin ridicarea rezervorului R, mercurul separă în balonul B un volum de gaz V, bine cunoscut, la presiunea necunoscută p_x. Prin ridicarea în continuare a rezervorului R, volumul gazului închis se reduce la v, cunoscut prin gradaţiile de pe tub, şi presiunea creşte până la o valoare ce poate fi apreciată prin diferenţa de nivel h. Legea lui Boyle Mariotte ne permite să scriem $p_x \cdot V = (h + p_x)v$. Dar, cum $p_x << h$, rezultă $p_x \cdot V = h \cdot v$, ceea ce ne permite să calculăm imediat presiunea p_x dacă se cunoaşte raportul v/V şi citim pe h. Manometrul de compresie indică valoarea absolută a presiunii, dar nu măsoară presiunea vaporilor saturanţi care pot condensa prin comprimare. Pe lângă acest neajuns se adaugă şi faptul că este fragil şi incomod, rămânând un manometru de laborator, pentru etalonări.

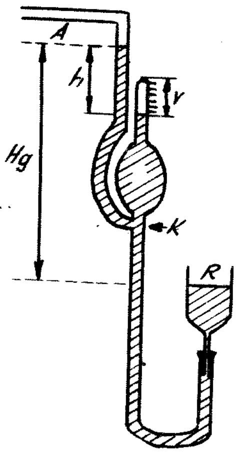


Fig. 8.29

Manometrul termic este mult mai practic, permite înregistrarea continuă a presiunii, dar trebuie etalonat în raport cu un manometru de compresie. În principiu funcţionarea manometrului termic se bazează pe faptul că la presiuni reduse, când $\bar{\lambda} >> d$, conductivitatea termică a gazului depinde de presiune. Deci, un filament de platină sau wolfram, încălzit cu un curent electric constant la temperatura de 100 - 150°C se va încălzi la o

temperatură mai mare când presiunea gazului din jurul lui este mai redusă şi pierderile de căldură spre pereţi sunt mai mici. Creşterea temperaturii se traduce printr-o creştere a rezistenţei filamentului, pe care o măsurăm într-o punte Wheatstone, (Fig.8.30). Reprezentând grafic indicaţiile galvanometrului G funcţie de presiunea corespunzătoare, măsurată cu un manometru de compresie, se obţine o curbă ca aceea din figura 8.31. Cu acest tip de manometru se pot măsura presiuni între 0,1 şi 10^{-4} torr.

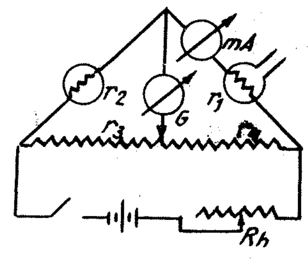


Fig. 8.30

Pe acelaşi fenomen de variaţie a conductivităţii gazului cu presiunea se bazează şi manometrele termoelectrice, numai că variaţia temperaturii filamentului încălzit cu un curent constant este înregistrată de variaţia tensiunii electromotoare a unui termocuplu.

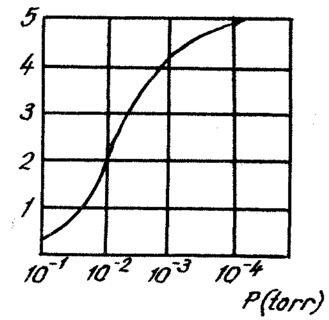


Fig. 8.31

Presiuni mai reduse, până la 10^{-6} torr (şi chiar mai coborâte) se măsoară cu ajutorul manometrelor de ionizare. Funcţionarea acestor manometre se bazează pe fenomenul de ionizare a gazului rarefiat de către electronii emişi de un filament F şi acceleraţi de un câmp electric exterior, creat de grila g polarizată pozitiv. Ionii pozitivi formaţi sunt captaţi de electrodul negativ K şi înregistraţi ca un curent indicat de microampermetrul µA. Dacă tensiunile şi curenţii de alimentare se menţin la valori constante, atunci intensitatea curentului de ionizare este proporţională cu numărul de molecule din unitatea de volum existente în balon, deci proporţională cu presiunea gazului.

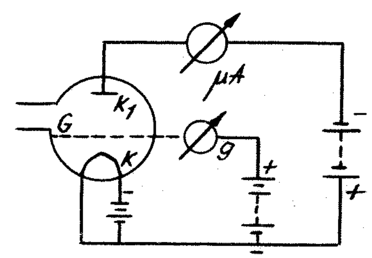


Fig. 8.32

CAPITOLUL 9

GAZE REALE

În capitolele anterioare am utilizat modelul gazului ideal pentru a explica proprietăţile substanţelor în stare gazoasă. Un asemenea model, simplificat la maximum, a condus la rezultate concordante cu datele experimentale numai în condiţiile în care aspectele neglijate nu aveau o importanţă preponderentă. O precizie mai bună în evaluările teoretice, privind comportarea gazelor reale, fără restricţii în ce priveşte presiunea şi temperatura, se poate obţine luând în considerare volumul propriu al moleculelor şi forţele de interacţiune ce se manifestă în intervalele de timp dintre ciocniri. În consecinţă, ecuaţia de stare a gazelor reale se va deosebi de ecuaţia de stare a gazului ideal prin nişte coeficienţi de corecţie.

9.1. Interacţiuni moleculare

Existenţa forţelor de interacţiune moleculară este evidentă în cazul lichidelor, dar mai ales în cazul solidelor, acestea opunând o rezistenţă apreciabilă atât la întindere, cât şi la comprimare. În cazul gazelor se pot evidenţia interacţiunile moleculare prin analiza atentă a izotermelor, într-un interval de presiuni mai larg (sute de atmosfere).

9.1.1. Compresibilitatea izotermă a gazelor reale

Legile gazului ideal descriu cu suficientă precizie comportarea gazelor reale dacă acestea se află la presiuni reduse (până la câteva atmosfere). În general, comportarea gazelor reale se abate de la aceste legi, fapt reflectat în aspectul izotermelor şi în fenomenul de lichefiere care nu există pentru gazul ideal.

În coordonate Clapeyron (p = f(V)) este mai greu să observăm abaterile de la legea Boyle-Mariotte, adică abaterea de la hiperbola echilateră, pe când în coordonatele introduse de E. Amagat (pV = f(p)), abaterile de la legea Boyle-Mariotte se traduc prin abateri de la reprezentarea grafică printr-o dreaptă. Se observă că (Fig.9.1) izotermele pentru un gaz real

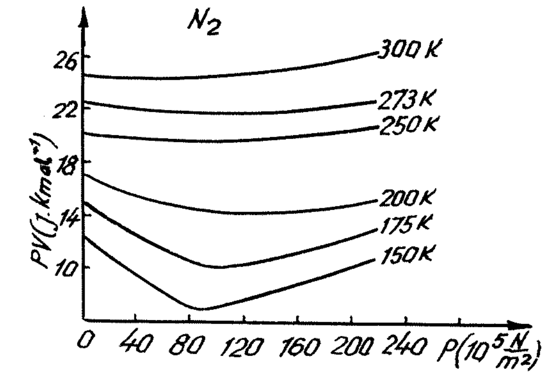


Fig. 9.1

prezintă un minim la o anumită presiune, care diferă de la o temperatură la alta. Acest minim se observă pentru toate gazele reale, dacă temperatura este suficient de coborâtă, fiind mai puţin accentuat la temperaturi mai înalte. Calitativ, variaţia produsului pV cu presiunea se explică în modul următor. Scăderea iniţială se datorează existenţei forţelor de atracţie între molecule care determină o presiune internă suplimentară. La o creştere a presiunii externe corespunde o scădere a volumului mai mare decât aceea cerută de legea Boyle-Mariotte. Începând cu o anumită presiune, gazul real devine mai puţin compresibil; creşterea presiunii nu este însoţită de o scădere corespunzătoare a volumului, astfel încât produsul pV să rămână constant, deci se fac simţite forţele de respingere moleculară. Cu alte cuvinte, la presiuni (densităţi) mici sunt preponderente forţele de atracţie între molecule, iar la presiuni (densităţi) mari sunt preponderente forţele de respingere între molecule. Minimul de pe izotermele Amagat corespund densităţii pentru care cele două acţiuni îşi fac echilibrul. Presiunea corespunzătoare minimului depinde de temperatură.

Cantitativ, cele două regiuni ale izotermelor Amagat pot fi caracterizate prin valoarea coeficientului de compresibilitate care este mai mare decât pentru gazul ideal, în regiunea cu pantă negativă, şi mai mic, în regiunea cu pantă pozitivă. Într-adevăr, prin derivarea funcţiei pV în raport cu p, la temperatură constantă obţinem,

(9.1) $$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = pV\left[\frac{1}{p}+\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]$$

Observăm că pentru gazul ideal, coeficientul de compresibilitate definit prin $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ are expresia $\kappa_T^i = \frac{1}{p}$ şi ca urmare putem scrie

(9.2) $$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = pV(\kappa_T^i - \kappa_T).$$

Minimul izotermei este indicat de anularea derivatei, când $\kappa_T^i - \kappa_T = 0$ deci coeficientul de compresibilitate izotermă al gazului real este egal cu coeficientul de compresibilitate izotermă al gazului ideal. La presiuni mai mici

vedem că panta curbei este negativă, deci $\frac{\partial(pV)}{\partial V} < 0$ şi ca urmare $\kappa_T > \kappa_T^i$, ceea ce ne confirmă că gazul real are un coeficient de compresibilitate mai mare decât gazul ideal, la aceeaşi temperatură. La presiuni mai mari $\frac{\partial(pV)}{\partial p} > 0$ şi ca urmare $\kappa_T < \kappa_T^i$, deci compresibilitatea gazului real este mai mică decât a gazului ideal. Minimele pe izotermele pV = f(p) sunt caracteristice pentru toate gazele, diferenţa de la un gaz la altul constând numai în intervalul de temperaturi la care apar aceste minime. De exemplu în cazul hidrogenului se pot observa numai la temperaturi mai joase decât -160°C.

9.1.2. Natura forţelor de interacţiune moleculară

Studiul forţelor intermoleculare a înregistrat succese însemnate abia după ce s-a stabilit că moleculele sunt constituite din particule încărcate cu electricitate: nuclee atomice şi electroni. Forţele de interacţiune moleculară sunt rezultatul interacţiunii sistemelor de sarcini electrice, deci sunt de natură electromagnetică. La distanţe intermoleculare mari, în comparaţie cu dimensiunile moleculelor, forţele de interacţiune sunt atractive. Dacă acestea scad sub o anumită valoare, forţele intermoleculare devin forţe repulsive. Aceasta se întâmplă când învelişurile electronice exterioare ale moleculelor încep să se întrepătrundă.

Forţele de atracţie între molecule neutre sunt numite forţe Van der Waals. Ele apar atât între molecule care au dipoli (cvadripoli) electrici permanenţi, dând naştere la efectul de orientare, cât şi între molecule cu dipoli sau multipoli induşi.

a) *Forţele de orientare* apar între moleculele care au un moment electric permanent. (Prin definiţie momentul electric $\vec{p}$ este dat de $\vec{p} = \vec{l} \cdot q$, în care l este distanţa dintre "centrul" sarcinilor electrice pozitive (+q) şi al celor negative (-q) din aceeaşi moleculă). Aceste forţe tind să orienteze moleculele cu momentele lor electrice paralele, dar agitaţia termică se opune acestei orientări cu atât mai mult cu cât temperatura T este mai înaltă. Energia potenţială de interacţiune a două molecule identice, având un moment electric (dipolar) $\vec{p}$ este dată de relaţia

(9.3) $$E_{or} = -\frac{2p^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 \cdot 3kT} \cdot \frac{1}{r^6}$$

în care ε_0 este permitivitatea vidului iar k este constanta lui Boltzmann. Relaţia este corectă la temperaturi mari şi presiuni joase când distanţa între dipoli este mult mai mare decât lungimea lor.

b) *Forţele de inducţie* apar între molecule cu un grad înalt de polarizabilitate. Între aceste molecule, care nu au un dipol electric permanent, nu apar forţe de orientare, dar când o moleculă intră în câmpul altei molecule vecine ea se polarizează căpătând un moment electric dipolar indus. Cu cât molecula se polarizează mai uşor, cu atât momentul electric dipolar este mai mare. Energia potenţială de interacţiune este proporţională cu pătratul momentului electric dipolar p şi cu polarizabilitatea α a moleculei

(9.4) $$E_i = \frac{-2\alpha p^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}.$$

Orientarea moleculelor neavând importanţă, energia potenţială de interacţiune, de inducţie, nu depinde de temperatură.

c) *Forţele de dispersie* apar ca rezultat al interacţiunii unor momente electrice dipolare momentane care apar datorită mişcării eletronilor în moleculă. Prin existenţa forţelor de dispersie se explică şi interacţiunile între atomii gazelor nobile (pot fi lichefiate) care sunt nepolare şi greu polarizabile, păturile lor electronice fiind foarte rigide. În absenţa forţelor de orientare şi a celor de inducţie numai forţele de dispersie sunt responsabile de interacţiunile între aceste molecule. La un moment dat electronii dintr-o moleculă ajung într-o configuraţie în care molecula posedă un dipol electric instantaneu. Acesta induce un dipol electric în molecula vecină. Din interacţiunea celor doi dipoli apare forţa de atracţie între cele două molecule. Forţa de dispersie este tocmai forţa medie de atracţie între molecule, calculată pentru toate configuraţiile electronice ale primei molecule considerate. Acest efect are caracter cuantic şi se numeşte efect de dispersie deoarece oscilaţiile sarcinilor electrice din moleculă produc dispersia luminii (refracţia diferită a radiaţiilor cu diferite frecvenţe).

Energia potenţială de interacţiune datorită forţelor de dispersie este dată, în primă aproximaţie, de relaţia

(9.5) $$E_d = -\frac{3h\nu_0\alpha^2}{4(4\pi\varepsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{r^6}$$

în care h este constanta lui Planck, ν_0 este frecvenţa oscilaţiilor corespunzătoare energiei E_0, adică la T = 0 ($E_0 = \frac{h\nu_0}{2}$) şi α este polarizabilitatea moleculei.

TABELUL 9.1

Valoarea produsului $E \cdot r^6 \cdot 10^{80}$ ($J \cdot m^6$) caracterizând interacţiunile între două molecule de acelaşi fel

Tipul de molecule	$E_{or} \cdot r^6 \cdot 10^{80}$	$E_i \cdot r^6 \cdot 10^{80}$	$E_d \cdot r^6 \cdot 10^{80}$
CO	0,034	0,57	675
HCl	186,00	54	1050
HBr	62	40,5	1760
HI	3,5	16,8	3820
NH_3	840	100	930
H_2O	1900	100	470

În tabelul 9.1 sunt date contribuţiile diferitelor tipuri de interacţiuni la apariţia forţelor de atracţie, de tip Van der Waals. Se observă că forţele de dispersie au o pondere însemnată pentru toate substanţele din tabel, dar mai ales pentru cele nepolare şi pentru cele slab polare.

Forţele de orientare sunt preponderente în cazul moleculelor polare. Forţele de inducţie au o contribuţie mai slabă în raport cu celelalte două tipuri de interacţiuni.

Energia potenţială totală datorită forţelor de atracţie (forţele Van der Waals) este dată de suma celor trei energii

(9.6) $$E_p^a = E_{or} + E_i + E_d = -\frac{B}{r^6}$$

şi observăm că variază invers proporţional cu puterea a şasea a distanţei dintre cele două molecule ce interacţionează.

Când moleculele se apropie una de alta la distanţe mai mici $(r \lesssim 10^{-8}\,cm)$, forţele de respingere devin mai mari decât forţele de atracţie. Existenţa forţelor de respingere este evidentă în cazul solidelor şi lichidelor, care sunt puţin compresibile, dar se manifestă şi în cazul gazelor dense. Explicarea apariţiei forţelor de respingere se poate da numai în mecanica cuantică, *forţele* intermoleculare *de repulsie* fiind în strânsă legătură cu *forţele* chimice *de schimb* care condiţionează legătura covalentă. La distanţe intermoleculare mici păturile electronice ale celor două molecule vecine se suprapun parţial şi aceasta duce la apariţia forţelor de respingere. Calculele efectuate în acest sens conduc la stabilirea unei dependenţe exponenţiale a energiei potenţiale de respingere de distanţa intermoleculară. Pentru a uşura calculele, uneori se preferă o expresie a energiei pontenţiale de respingere de forma

(9.7) $$E_p^r = \frac{A}{r^p}$$

în care A este o constantă, iar $p > 9$. Deci această energie potenţială variază mult mai repede cu distanţa.

Astfel energia potenţială totală de interacţiune moleculară este dată de suma

(9.8) $$E_p(r) = E_p^r + E_p^a = +\frac{A}{r^p} - \frac{B}{r^6}$$

primul termen reprezentând energia de respingere şi al doilea energia de atracţie. În figura 9.2. este prezentată dependenţa de distanţă a acestor energii.

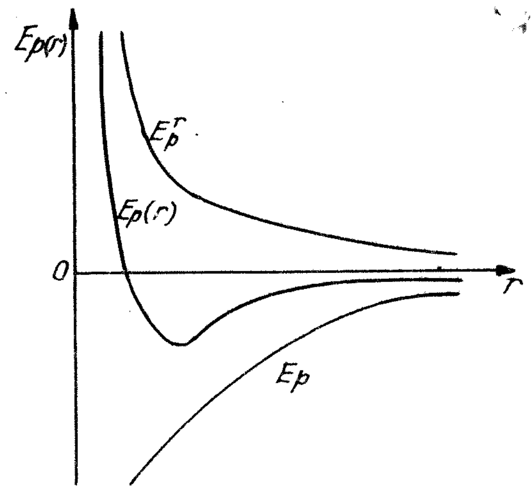


Fig. 9.2

9.1.3. Potenţiale empirice de interacţiune moleculară

Expresiile rezultate din calcul pentru energia potenţială de interacţiune (rel.9.3 - 9.5) conţin şi mărimi moleculare, ca momentul electric sau polarizabilitatea, care sunt greu accesibile experienţei. Ca urmare s-au propus, pentru a exprima dependenţa de distanţă a energiei potenţiale, diferite formule matematice empirice. Acestea trebuie să îndeplinească cel puţin două condiţii: să conducă la rezultate cât mai corecte, verificabile experimental, şi să nu prezinte dificultăţi matematice prea mari în utilizarea lor concretă.

În cazul modelului sferelor rigide se presupune că cele două molecule considerate nu interacţionează şi distanţa minimă la care se pot apropia centrele lor este egală cu diametrul molecular. În aceste condiţii energia de interacţiune binară variază cu distanţa conform relaţiilor

(9.9) $$\begin{aligned} E_p(r) &= \infty \quad \text{cînd} \quad r < d \\ E_p(r) &= 0 \quad \text{cînd} \quad r > d \end{aligned}$$

reprezentarea grafică fiind dată în figura 9.3.

Dacă presupunem că două molecule interacţionează numai când centrele lor se află la o distanţă cuprinsă între diametrul molecular d şi αd, unde α este un coeficient ce urmează să fie determinat, reprezentarea grafică a dependenţei energiei de interacţiune de distanţă are aspectul unei gropi dreptunghiulare, de unde şi denumirea de potenţial de interacţiune în formă de groapă dreptunghiulară. Această depedenţă poate fi exprimată prin

(9.10) $$\begin{aligned} E_p(r) &= \infty \quad \text{cînd} \quad r < d \\ E_p(r) &= -\varepsilon \quad \text{cînd} \quad d < r < \alpha d \\ E_p(r) &= 0 \quad \text{cînd} \quad r > \alpha d. \end{aligned}$$

Evident, s-a presupus că în volumul de interacţiune, cuprins între sferele de rază d şi αd, cele două molecule interacţionează (se atrag) cu energia constantă ε. Având în vedere existenţa forţelor intermoleculare, atât de atracţie cât şi de respingere, şi faptul că expresia acestui potenţial conţine parametri ajustabili, modelul sferelor rigide poate duce uneori la rezultate acceptabile chiar pentru molecule complexe.

În realitate, două molecule interacţionează cu energii diferite la diferite distanţe, aşa cum se vede şi în figura 9.3.c. Această curbă rezultă din concurenţa forţelor de atracţie şi a celor de respingere, în concordanţă cu relaţia (9.8). O expresie de forma (9.8), pentru energia de interacţiune binară, este cunoscută ca *potenţialul Lennard-Jones*, iar constantele A şi B sunt exprimate ca funcţii de diametrul molecular d (sau distanţa de echilibru r_0) şi de adâncimea gropii de potenţial ε. Trecerea de la constantele A şi

B la d și ε se face luând în considerare condițiile pe care trebuie să le îndeplinească $E_p(r)$.

- Pentru $r = d$, $E_p(r) = 0$ (vezi fig.9.3.c)
- Pentru $r = r_0$, $E_p(r) = -\varepsilon$, iar prima derivată se anulează.

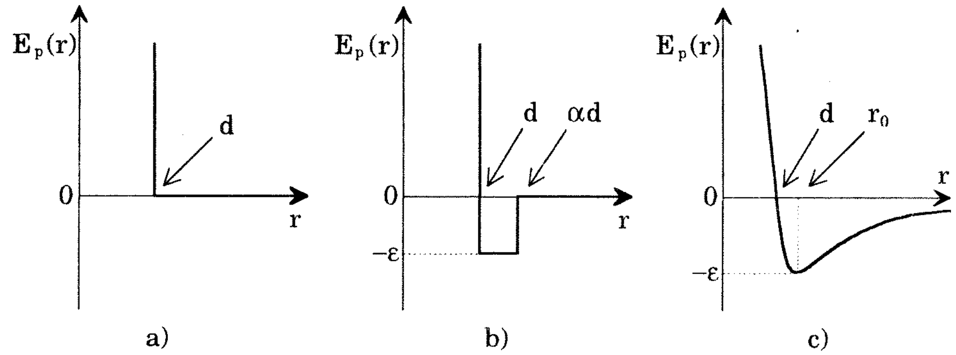


Fig. 9.3

Scriind expresia potențialului Lennard-Jones sub forma generală

(9.11) $$E_p(r) = \frac{A}{r^p} - \frac{B}{r^q},$$

fără a preciza valoarea exponenților p și q, și impunând prima condiție, se obține

(9.12) $$\frac{A}{d^p} - \frac{B}{d^q} = 0 \quad \text{și} \quad B = A\frac{d^q}{d^p}$$

și astfel în expresia lui $E_p(r)$ apare o singură constantă, A.

(9.13) $$E(r) = \frac{A}{d^p}\left[\left(\frac{d}{r}\right)^p - \left(\frac{d}{r}\right)^q\right].$$

Pentru a determina constanta A impunem cea de a doua condiție expresiei (9.13), obținând

(9.14) $$\frac{dE(r)}{dr} = \frac{A}{d^p}\left[-p\frac{d^p}{r^{p+1}} + q\frac{d^q}{r^{q+1}}\right]$$

și prin anulare, pentru $r = r_0$ avem

(9.15) $$\frac{d}{r_0} = \left(\frac{q}{p}\right)^{\frac{1}{p-q}}.$$

Pe de altă parte, pentru $r = r_0$, $E(r) = -\varepsilon$ și din relația (9.13) rezultă

(9.16) $$E(r) = \frac{A}{d^p}\left[\left(\frac{d}{r}\right)^p - \left(\frac{d}{r}\right)^q\right] = -\varepsilon$$

care combinată cu relația (9.15) ne permite să aflăm expresia constantei A

$$\frac{A}{d^p}\left[\left(\frac{q}{p}\right)^{p/(p-q)} - \left(\frac{q}{p}\right)^{q/(p-q)}\right] = \frac{A}{d^p}\left(\frac{q}{p}\right)^{q/(p-q)}\left[\left(\frac{q}{p}\right) - 1\right] = -\varepsilon$$

și în final

(9.17) $$A = -\varepsilon d^p \left(\frac{q}{p}\right)^{q/(q-p)} \cdot \frac{p}{q-p}.$$

Introducând această expresie în relația (9.13) obținem expresia energiei de interacțiune binară funcție de adâncimea gropii de potențial ε și diametrul molecular *d*

(9.18) $$E(r) = \varepsilon\left(\frac{q}{p}\right)^{q/(q-p)} \cdot \frac{p}{q-p}\left[\left(\frac{d}{r}\right)^p - \left(\frac{d}{r}\right)^q\right].$$

Alegerea valorilor exponenților *p* și *q* este determinată de natura forțelor de interacțiune. Pentru forțele de tip Van der Waals q = 6, iar p trebuie să fie mai mare decât 9 și pentru ușurința unor calcule se alege p = 12. Astfel se obține cunoscutul potențial de interacțiune Lennard-Jones (6-12)

(9.19) $$E(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^6\right].$$

Introducând în locul lui *d* pe r_0 ($r_0 = d \cdot \sqrt[6]{2} = 1,12 \cdot d$) se obține o altă expresie a aceluiași potențial

(9.20) $$E(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right].$$

Forma relativ simplă a acestui potențial (expresia energiei de interacțiune binară funcție de distanța între molecule) asigură o formă destul de simplă și pentru derivatele lui de ordin superior, facilitând multe calcule în diferite aplicații.

Problema concretă abordată ne impune alegerea relației (9.19) sau (9.20), diferența între d și r_0 fiind mică, ambele mărimi reprezintă cu o suficientă aproximație diametrul moleculelor ce interacționează. În cele ce urmează vom considera că interacțiunile sunt binare, neglijând efectele produse de prezența celorlalte molecule.

9.2. Ecuații de stare ale gazelor reale

După cum știm, ecuația de stare a unui sistem fizic omogen este o relație între parametrii de stare p, V și T ai sistemului în echilibru, la care se poate adăuga și masa sistemului, exprimată în moli. Cunoaștem ecuația de stare a gazului ideal care reprezintă o stare limită a oricărui gaz real. Ca urmare, ecuația de stare a gazelor reale va fi mai complexă, dar la limită,

pentru densități mici, trebuie să se reducă la ecuația de stare a gazului ideal. Aceasta justifică încercările de a modifica ecuația de stare a gazului ideal pentru a descrie starea gazelor reale. Încercările s-au făcut pe două direcții. Întâi s-a încercat utilizarea datelor experimentale în conformitate cu care să se stabilească o ecuație care să descrie cât mai corect comportarea gazelor. A doua cale este pur teoretică, urmărind calculul corecțiilor ce trebuie introduse pentru ca ecuația de stare a gazului ideal să devină ecuația de stare a gazelor reale. Riguros ar trebui să se utilizeze fizica statistică pentru un sistem de particule ce interacționează între ele.

9.2.1. Ecuația Van der Waals

Din analiza curbelor de compresibilitate izotermă a gazelor reale am văzut că abaterea de la legile gazului ideal poate fi explicată prin existența forțelor de respingere și a forțelor de atracție între molecule. Modul cel mai simplu de a lua în considerare forțele de respingere constă în a considera că moleculele nu sunt puncte materiale ci au dimensiuni și volumul ocupat de gaz nu poate fi redus la o valoare mai mică decât volumul ocupat de moleculele gazului când acestea sunt în contact unele cu altele, (modelul sferelor rigide). Notând cu b volumul minim pe care îl poate ocupa un mol de gaz, rezultă că volumul în care se pot mișca moleculele nu mai este V_μ ci V_μ - b. Astfel am introdus o primă corecție în ecuația de stare a gazului ideal care devine

(9.21) $$p=\frac{RT}{V_\mu - b}.$$

În această ecuație p reprezintă presiunea de echilibru cu care gazul acționează asupra pereților vasului. Dar, între moleculele gazului exercitându-se forțe de atracție înseamnă că moleculele de lângă pereții vasului vor fi atrase de moleculele din interior și presiunea exercitată de gaz asupra pereților va fi mai mică cu Δp, adică

(9.22) $$p=\frac{RT}{V_\mu - b}-\Delta p.$$

Această scădere a presiunii este proporțională cu concentrația moleculelor din stratul de lângă perete, dar și cu concentrația moleculelor din interior, care este aceeași, notată cu n. Deci putem scrie $\Delta p \approx n^2$, iar $n=\frac{N_A}{V_\mu}$ și rezultă $\Delta p \approx \frac{1}{V_\mu^2}$ sau $\Delta p = \frac{a}{V_\mu^2}$. Cu această a doua corecție ecuația de stare a gazului ideal devine ecuația de stare Van der Waals, pentru un mol de gaz real

(9.23) $$\left(p+\frac{a}{V_\mu^2}\right)(V_\mu - b) = RT.$$

Această deducere, pe cale empirică, a ecuației Van der Waals nu ne permite nici o legătură între corecțiile a și b, pe de o parte, și caracteristicile moleculare ale gazului, pe de altă parte. Pentru aceasta vom utiliza a doua cale, menționată în introducerea acestui paragraf, care deși nu este cea mai riguroasă, ne va permite să dăm o interpretare mai riguroasă, mai profundă, corecțiilor a și b.

În primul rând vom observa că ecuația de stare a gazului ideal se poate stabili și plecând de la formula fundamentală a teoriei cinetice, în care presiunea este exprimată prin energia cinetică medie a moleculelor

(9.24) $$p=\frac{2}{3}n\cdot\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{2}{3}\frac{1}{V}\overline{E_c}.$$

Evident că în cazul gazelor reale expresia presiunii va cuprinde și un termen în care intervine energia potențială de interacțiune a moleculelor. Riguros vorbind, ar trebui să evaluăm expresia energiei libere F = U - TS și apoi cu ajutorul relației termodinamice $p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ (vezi cap. 5) să calculăm presiunea. Operația necesită cunoștințe de fizică statistică ce depășesc nivelul propus pentru această lucrare și ca urmare ne vom mulțumi cu o aproximație. La energia cinetică, din ecuația de stare a gazului ideal vom adăuga, fără alte justificări, energia potențială de interacțiune a moleculelor dintr-un mol de substanță, E_p, adică

(9.25) $$pV=\frac{2}{3}\overline{E}_c+E_p=\nu RT+E_p.$$

În acest fel totul se reduce la evaluarea energiei potențiale de interacțiune E_p. Pentru evaluarea energiei potențiale de interacțiune suntem nevoiți să facem unele aproximații simplificatoare. Vom adopta modelul sferelor rigide și vom presupune că moleculele interacționează (se atrag) numai când centrele lor se află la distanța r cuprinsă între d și αd, conform relațiilor (9.10) care definesc potențialul "groapă dreptunghiulară". Aceasta înseamnă că două molecule interacționează cu energia ε când centrul uneia se află în volumul de interacțiune al celeilalte. Volumul de interacțiune V_i este mărginit de cele două sfere concentrice, una de rază αd și cealaltă de rază d, adică

(9.26) $$V_i=\frac{4\pi}{3}(\alpha d)^3-\frac{4\pi}{3}d^3=\frac{4\pi}{3}d^3(\alpha^3-1).$$

Pentru determinarea coeficientului α punem condiția ca integrala de volum a energiei potențiale în cazul potențialului de interacțiune Lennard-Jones

(9.27) $$\int_d^\infty E(r)\cdot 4\pi r^2 dr$$

să aibă aceeași valoare cu integrala de volum a energiei potențiale evaluată în cazul gropii dreptunghiulare de potențial

$$(9.28)\qquad -\varepsilon\cdot\frac{4\pi}{3}d^3(\alpha^3-1).$$

Prin egalarea acestor expresii

$$(9.29)\qquad \int_d^{\infty}4\varepsilon\left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12}-\left(\frac{d}{r}\right)^{6}\right]4\pi r^2dr=-\varepsilon\cdot\frac{4\pi}{3}d^3(\alpha^3-1)$$

şi evaluarea integralei se obţine

$$(9.30)\qquad \alpha^3-1=\frac{8}{3},\quad \text{adică } \alpha=1{,}54.$$

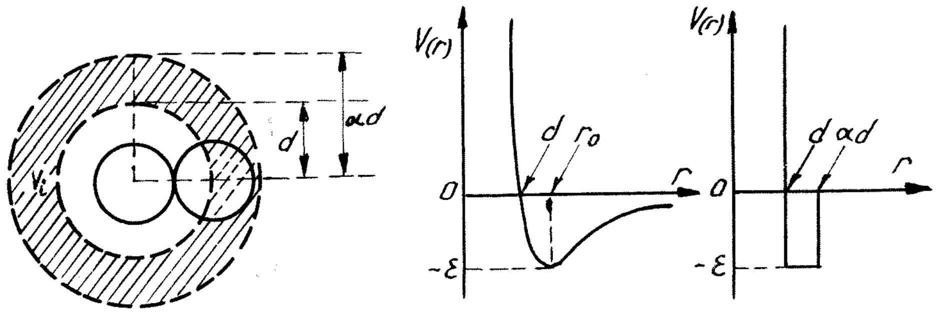


Fig. 9.4

În felul acesta am exprimat volumul de interacţiune funcţie de diametrul molecular

$$(9.31)\qquad V_i=\frac{4\pi}{3}d^3\cdot\frac{8}{3}$$

sau funcţie de volumul propriu al unei molecule V_0

$$(9.32)\qquad V_i=8V_0(\alpha^3-1)=8V_0\frac{8}{3},$$

în care $V_0=\frac{4\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3$.

Acum putem să evaluăm energia medie de interacţiune Ep a ansamblului de particule. Dacă notăm cu V volumul ocupat de gaz, şi ne referim la două molecule oarecare, probabilitatea ca una să se afle în volumul de interacţiune (să interacţioneze) al celeilalte este dată de raportul V_i/V. Energia potenţială de interacţiune a acestei perechi de molecule este în medie $\left(-\varepsilon\frac{V_i}{V}\right)$. Dacă în tot sistemul există N molecule, atunci se pot forma $\frac{1}{2}N(N-1)\approx\frac{1}{2}N^2$ perechi de molecule. Deci energia potenţială de interacţiune a tuturor moleculelor va fi dată de energia unei perechi înmulţită cu numărul acestora

$$(9.33)\qquad E_p=-\varepsilon\frac{V_i}{V}\cdot\frac{1}{2}N^2=-\frac{1}{2}\nu^2N_A^2\frac{V_i}{V}\cdot\varepsilon$$

Introducând această expresie a energiei potenţiale în relaţia (9.25) obţinem

$$(9.34)\qquad pV=\nu RT-\frac{1}{2}\nu^2N_A^2\frac{V_i}{V}\cdot\varepsilon$$

sau făcând notaţia

$$(9.35)\qquad a=\frac{1}{2}N_A^2\cdot V_i\cdot\varepsilon$$

putem scrie o relaţie asemănătoare cu relaţia (9.22)

$$(9.36)\qquad pV=\nu RT-\frac{\nu^2a}{V}.$$

Prin aceasta corecţia *a*, care se introduce pentru a lua în considerare efectul forţelor de atracţie, este exprimată prin mărimi moleculare: volumul de interacţiune V_i şi adâncimea gropii de potenţial ε.

Volumul V din expresiile (9.34) - (9.36) este de fapt volumul vasului în care se află gazul, dar o moleculă nu poate să se deplaseze în orice punct din acest volum deoarece ea nu poate ocupa locul ocupat de altă moleculă. Deci moleculele gazului real vor avea la dispoziţie, pentru mişcare, un volum mai mic. Din volumul V se scade volumul ocupat de molecule. Pentru a evalua acest volum inaccesibil vom proceda în modul următor.

Vom considera un vas cubic de volum V în care se introduc una câte una moleculele gazului. Centrul primei molecule este liber să se mişte în volumul $\left(\sqrt[3]{V}-d\right)^3$ deoarece nu se poate apropia de pereţii vasului decât până la distanţa d/2. Centrul moleculei următoare introdusă în vas dispune pentru mişcare numai de volumul $\left(\sqrt[3]{V}-d\right)^3-\frac{4\pi}{3}d^3$, deoarece nu se poate apropia la o distanţă mai mică decât d de centrul primei molecule. Prin introducerea primei molecule în vas, volumul blocat, sau inaccesibil celorlalte molecule, este $\frac{4\pi}{3}d^3$, după introducerea celei de a doua molecule volumul inaccesibil este $2\cdot\frac{4\pi}{3}d^3$, iar după ce au fost introduse toate cele N molecule volumul inaccesibil este $N\cdot\frac{4\pi}{3}d^3$, şi volumul disponibil pentru mişcare este $\left(\sqrt[3]{V}-d\right)^3-N\cdot\frac{4\pi}{3}d^3$.

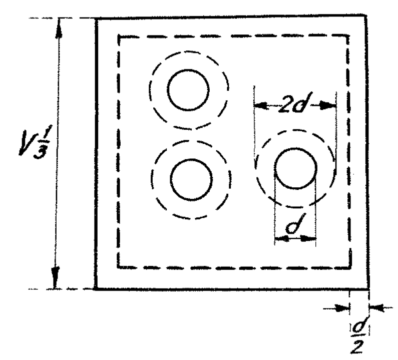


Fig. 9.5

De fapt la fiecare ciocnire participă două molecule (prezenţa a 3 sau mai multe molecule este puţin probabilă). Pentru fiecare din cele două molecule contează numai jumătate din zona

(volumul) inaccesibilă a celei de a doua. Ca urmare, pentru fiecare moleculă din cele N existente în sistem, volumul inaccesibil va fi de două ori mai mic $\left(\frac{1}{2}N\frac{4\pi}{3}d^3\right)$, iar volumul disponibil capătă expresia

(9.37) $$V_{disp} = \left(\sqrt[3]{V} - d\right)^3 - \frac{1}{2}N\frac{4\pi}{3}d^3.$$

Având în vedere că $\sqrt[3]{V} >> d$ putem neglija pe *d* şi introducând volumul propriu al unei molecule $V_0 = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3$ rezultă pentru volumul disponibil expresia

(9.38) $$V_{disp} = V - \frac{1}{2}\nu N_A\frac{4\pi}{3}\left(\frac{d}{2}\right)^3\cdot 2^3$$

în care introducem corecţia $b = 4N_A\overline{V_0}$ numită covolum, încât

(9.39) $$V_{disp} = V - \nu b.$$

Înlocuind în relaţia (9.36) volumul vasului cu volumul disponibil mişcării moleculelor obţinem

(9.40) $$p(V-\nu b) = \nu RT - \frac{\nu^2 a}{V-\nu b}$$

sau

(9.41) $$p = \frac{\nu RT}{V-\nu b} - \frac{\nu^2 a}{(V-\nu b)^2}.$$

Termenul al doilea din membrul drept fiind un termen corectiv, putem neglija corecţia de volum νb faţă de volumul vasului şi obţinem ecuaţia

(9.42) $$p = \frac{\nu RT}{V-\nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}$$

care poartă numele fizicianului olandez Van der Waals (1837-1923) care a formulat-o prima dată în 1873.

Corecţia $\frac{\nu^2 a}{V^2}$ are semnificaţia unei presiuni, presiunea internă, iar corecţia *b* este covolumul şi reprezintă volumul minim până la care poate fi comprimat un mol de gaz real. Coeficienţii *a* şi *b* nu depind numai de natura gazului ci şi de presiunea şi temperatura acestuia. Aceasta se explică în primul rând prin faptul că atât diametrul *d* al moleculelor cât şi volumul lor de interacţiune V_i au fost definite prin procesele de interacţiune şi acestea la rândul lor sunt influenţate de presiune şi temperatură. Ca urmare, conform relaţiilor (9.35) şi (9.39) corecţiile *a* şi *b* variază cu presiunea şi cu temperatura. De exemplu, pentru bioxid de carbon la 40°C, valorile constantelor *a* şi *b* scad cu 50% când presiunea creşte de la o atmosferă la 100 atmosfere.

Determinarea corecţiilor *a* şi *b* se poate face experimental, prin măsurarea coeficientului de variaţie a presiunii cu temperatura β, care

împreună cu coeficientul de dilatare ε şi coeficientul de compresibilitate κ determină starea gazului respectiv. Din ecuaţia Van der Waals, prin derivare, obţinem

(9.43) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V-\nu b}$$

care ne permite să calculăm valoarea lui *b*

(9.44) $$b = \frac{V}{\nu} - \frac{R}{\beta\cdot p}.$$

Coeficientul *a* se calculează din relaţia

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu RT}{V-\nu b} = p + \frac{\nu^2 a}{V^2}$$

care conduce la

(9.45) $$a = \frac{V^2}{\nu^2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] = \frac{V^2}{\nu^2}p[T\cdot\beta - 1].$$

Deci, trasând izocorele p = p(T) putem evalua pe β şi apoi corecţiile *a* şi *b*.

9.2.2. Izotermele Van der Waals. Parametri critici

Presupunând că se cunosc valorile constantelor *a* şi *b*, putem reprezenta grafic ecuaţia Van der Waals în coordonatele p şi V (la T = constant), obţinând astfel izotermele Van der Waals. Pentru aceasta observăm, mai întâi, că ecuaţia Van der Waals este o ecuaţie de gradul trei în V

(9.46) $$pV^3 - (pb + RT)\nu V^2 + \nu^2 aV - \nu^3 ab = 0,$$

deci la o presiune dată gazul poate avea trei volume diferite. Izobara $p = p_1$ intersectează izoterma T_1 în punctele G, C, L (Fig.9.6). Între aceste puncte izoterma prezintă un maxim în A şi un minim în B. Pe izotermele experimentale (Andrews) aceste maxime şi minime lipsesc, presiunea rămânând constantă între punctele G, C şi L. Evident că porţiunea BCA de pe izotermele Van der Waals nu poate avea semnificaţie fizică deoarece, la temperatură constantă, nu pot creşte în acelaşi timp şi presiunea şi volumul gazului. În schimb segmentele GA şi LB

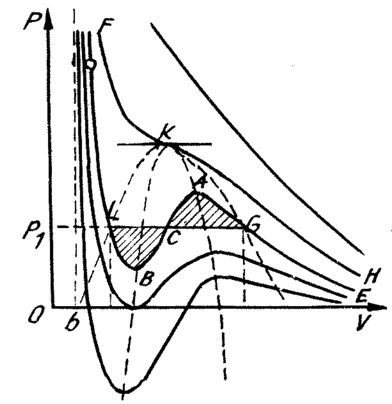


Fig. 9.6

descriu starea vaporilor suprasaturaţi şi a lichidului supraîncălzit, stări metastabile despre care vom discuta într-un paragraf următor.

La temperaturi mari aspectul izotermelor se schimbă. Dacă T este atât de mare încât putem neglija termenul $\frac{\nu^2 a}{V^2}$ în raport cu $\frac{\nu RT}{V - \nu b}$, atunci ecuaţia Van der Waals devine

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} \tag{9.47}$$

şi izotermele devin hiperbole echilatere având ca asimptote izobara p = 0 şi izocora V = νb. Trecerea de la izotermele care prezintă maxime şi minime la izotermele cu variaţie monotonă, fără maxime şi minime, este marcată prin izoterma critică HKF, care prezintă un punct de inflexiune în K. Experimental se constată că la temperaturi mai mici decât temperatura critică T_c, prin comprimare gazul condensează, formând picături de lichid, la o presiune care rămâne constantă (presiunea vaporilor saturaţi) până când toată substanţa trece în stare de lichid. Deasupra temperaturii critice gazul poate fi comprimat până ce densitatea lui devine egală sau mai mare decât a stării lichide, dar nu se observă formarea picăturilor de lichid, nu apare condensarea.

Poziţia maximelor şi minimelor de pe izotermele Van der Waals, precum şi poziţia punctului de inflexiune, poate fi determinată prin anularea derivatelor funcţiei p = p(V). Anularea simultană a derivatei de ordinul întâi şi a celei de ordinul al doilea ne permite să aflăm coordonatele punctului de inflexiune, punctul K. Într-adevăr, din relaţia (9.42) obţinem imediat derivatele

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\nu RT}{(V - \nu b)^2} + \frac{2\nu^2 a}{V^3} \tag{9.48}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2\nu RT}{(V - \nu b)^3} - \frac{6\nu^2 a}{V^4}. \tag{9.49}$$

Coordonatele punctului de inflexiune, punctul critic, le notăm cu P_c, V_c şi T_c, şi punând condiţia de anulare a celor două derivate obţinem

$$\frac{\nu RT}{(V - \nu b)^2} = \frac{2\nu^2 a}{V^3} \tag{9.50}$$

$$\frac{2\nu RT}{(V - \nu b)^3} = \frac{6\nu^2 a}{V^4}. \tag{9.51}$$

Făcând raportul acestor ecuaţii obţinem volumul critic

$$V_c = 3\nu b. \tag{9.52}$$

Înlocuind această expresie în relaţia (9.50) obţinem temperatura critică

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \tag{9.53}$$

iar din ecuaţia Van der Waals obţinem şi presiunea critică

$$p_c = \frac{a}{27b^2}. \tag{9.54}$$

Astfel am exprimat parametrii critici, coordonatele punctului critic, prin cele trei constante ce intervin în ecuaţia Van der Waals: constanta universală a gazelor R şi corecţiile *a* şi *b*. Evident, parametrii critici sunt caracteristici fiecărui (material) gaz, ca şi corecţiile *a* şi *b* (vezi tabelul 9.2).

TABELUL 9.2.

Valorile parametrilor critici pentru câteva gaze

Gazul	T_c (K)	$p_c \cdot 10^{-5}$ (N/m²)	$V_c \cdot 10^3$ (m³/kg)	ρ_c (g/cm³)
He	5,3	2,29	14,43	0,069
H_2	33,2	13,2	32,26	0,031
Ne	44,3	26,23	2,06	0,485
Ar	150,7	48,6	1,88	0,531
Xe	289,7	58,2	0,86	1,155
O_2	154,3	50,3	2,32	0,430
N_2	126,0	33,5	3,22	0,311
CO	134,1	34,6	3,21	0,311
CO_2	304,2	73,9	2,17	0,460
SO_2	430,1	77,7	1,94	0,513
CH_4	120,2	45,6	6,17	0,162
NH_3	405,6	112,94	4,26	0,234
H_2O	647,2	220,5	2,5	7,2

Cu ajutorul relaţiilor (9.52 - 9.54) putem calcula coeficienţii *a* şi *b*, plecând de la datele experimentale din tabelul 9.2, şi apoi să calculăm mărimile moleculare ε şi d. Relaţiile între mărimile moleculare caracteristice gazului şi parametrii critici ne permit o înţelegere mai profundă a semnificaţiei fizice a acestora. De exemplu, exprimând temperatura critică funcţie de constantele *a* şi *b*, iar acestea la rândul lor prin mărimile moleculare ε şi d obţinem

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8}{27R}\frac{\frac{1}{2}N_A^2 V_i \varepsilon}{4N_A V_0} \tag{9.55}$$

şi utilizând relaţia (9.32) exprimăm temperatura critică funcţie de energia de legătură ε

$$T_c = \frac{64}{81} \cdot \frac{\varepsilon}{k} = 0,79\frac{\varepsilon}{k}. \tag{9.56}$$

Deci în primă aproximaţie, la temperatura critică este satisfăcută relaţia $kT_c \approx \varepsilon$, adică energia termică exprimată prin produsul kT este de acelaşi

ordin de mărime cu energia de interacţiune binară ε. La temperaturi superioare temperaturii critice energia termică este mai mare decât energia de legătură şi ca urmare gazul nu poate fi lichefiat prin comprimare, aşa cum se întâmplă sub temperatura critică.

Dată fiind importanţa parametrilor critici, să descriem şi metodele experimentale de determinare a lor.

a) Metoda izotermelor (Andrews, 1869) constă în trasarea familiei de izoterme (Fig.9.6) din care se alege izoterma pe care partea liniară, orizontală, se reduce la un punct. Aceasta este izoterma critică, iar coordonatele punctului de inflexiune de pe izoterma critică sunt tocmai presiunea şi volumul critic.

b) Metoda miniscului constă în determinarea temperaturii la care dispare suprafaţa de separaţie dintre lichid şi vaporii săi. Un tub de sticlă umplut cu lichidul de studiat (aproximativ pe jumătate) şi închis, este încălzit într-un cuptor. Prin creşterea temperaturii lichidul se dilată şi o parte se evaporă crescând astfel presiunea vaporilor. Densitatea lichidului scade, iar a vaporilor creşte, până ce devin egale, la temperatura critică. Pe măsură ce temperatura lichidului se apropie de temperatura critică, scade coeficientul de tensiune superficială şi ca urmare scade curbura suprafeţei, până ce devine plană. La temperatura critică dispare diferenţa dintre lichid şi vapori, deci nu mai există o suprafaţă de separaţie. Acest fenomen are loc numai dacă volumul tubului de sticlă închis este egal cu volumul critic corespunzător cantităţii de substanţă conţinută în el. În caz contrar, prin încălzire, sistemul poate să nu treacă prin punctul corespunzător stării critice.

Să presupunem că volumul tubului de sticlă V_1 este mai mare decât volumul critic, adică s-a introdus mai puţină substanţă în el. Atunci, la temperatura t_1 (Fig.9.7) tubul va conţine atât lichid cât şi vaporii aceleiaşi substanţe. Prin creşterea temperaturii lichidul trece în stare de vapori, procesul încheindu-se (pct.A) la temperatura t_2, înainte de atingerea temperaturii critice. Dacă se introduce mai multă substanţă în tub, adică volumul V_2 al tubului este mai mic decât volumul critic, atunci prin încălzire de la temperatura t_1 la temperatura t_2 presiunea vaporilor creşte atât de mult încât substanţa trece în întregime în faza lichidă, la o temperatură inferioară temperaturii critice. Pentru a determina temperatura critică trebuie să utilizăm mai multe tuburi identice umplute în diferite proporţii cu lichidul de studiat. Prin încălzirea lor simultană, dispariţia suprafeţei de separaţie va avea loc la diferite temperaturi; cea mai înaltă va fi tocmai temperatura critică.

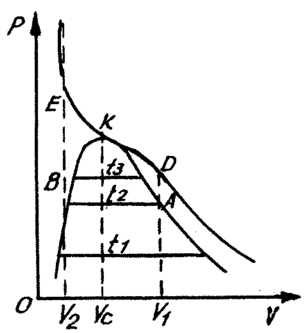


Fig. 9.7

c) Pentru a determina volumul critic se determină densitatea critică utilizând metoda diametrului liniar, care constă în determinarea densităţii lichidului şi a vaporilor, cele două faze fiind în echilibru. În figura 9.8 este reprezentată dependenţa densităţii de temperatură pentru hidrogen. Punctul în care se racordează cele două curbe, reprezentând densitatea lichidului şi a vaporilor, are drept coordonate densitatea critică şi temperatura critică. Aflarea acestui punct se face trasând dreapta ce reprezintă densitatea medie a celor două fluide $\left(\frac{\rho_l + \rho_v}{2}\right)$ şi punctul de intersecţie cu cele două curbe racordate este tocmai punctul căutat.

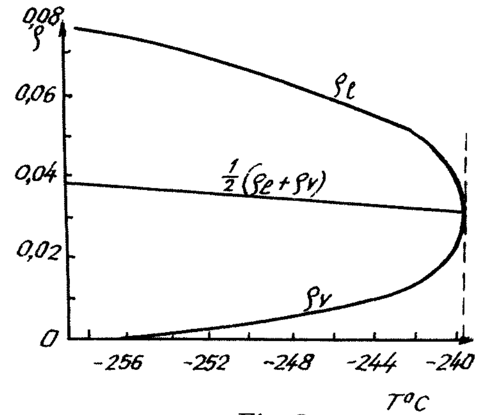


Fig. 9.8

Starea substanţei în punctul critic are unele caracteristici specifice. În primul rând, chiar definirea temperaturii critice necesită unele precizări. Se pare că temperatura la care apare punctul de inflexiune pe izotermă poate diferi de temperatura la care dispare meniscul (suprafaţa de separare) şi ambele pot fi diferite de temperatura la care proprietăţile ambelor faze sunt identice. Astfel, într-un interval îngust de temperatură, fluidul poate exista într-un tub formând două straturi de diferite densităţi, cu toate că nu există o suprafaţă de separaţie netă între ele.

Pe de altă parte, se ştie că proprietăţile lichidelor şi vaporilor la punctul critic sunt puternic influenţate de prezenţa chiar şi a unor mici urme de impurităţi şi ca urmare este greu de precizat dacă observaţiile sunt semnificative pentru înţelegerea proceselor de condensare sau sunt rezultatul unor procese întâmplătoare. Fenomenul de "opalescenţă critică" reliefează unele idei interesante. Un lichid care în condiţii normale este incolor, la punctul critic difuzează lumina apărând alb lăptos, ca un nor care umple tubul. Dacă se dă o mică variaţie temperaturii (peste sau sub T_c) dispare "opalescenţa critică", gazul sau lichidul devenind incolor. Apariţia unei difuzii puternice a luminii este o dovadă că fluidul în starea critică nu este omogen. Dacă neomogeneităţile se produc pe distanţe comparabile cu lungimea de undă a radiaţiilor incidente, atunci acele lungimi de undă sunt difuzate. (Tot aşa se explică şi culoarea albastră a cerului, ca şi utilizarea farurilor cu lumina galbenă pentru iluminatul pe timp cu ceaţă). Într-un lichid sau gaz comprimat, la temperatura critică, moleculele prezintă şi o ordine locală, destul de regulată, peste care se suprapune dezordinea la distanţă, astfel apărând neomogeneităţile, ceea ce explică apariţia "opalescenţei critice".

9.2.3. Ecuaţia Van der Waals în coordonate reduse. Teorema stărilor corespondente

Dacă alegem ca unităţi de măsură pentru volum, presiune şi temperatură tocmai valorile parametrilor critici ai gazului, atunci putem scrie ecuaţia Van der Waals ca o relaţie între parametrii de stare adimensionali (reduşi):

(9.56) $$V_r = \frac{V}{V_c}, \quad P_r = \frac{p}{P_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}.$$

Ecuaţia Van der Waals scrisă în aceste variabile poartă denumirea de ecuaţia de stare redusă. Având în vedere expresiile parametrilor critici V_c, P_c şi T_c obţinem

(9.57) $$\frac{V}{V_r} = 3\nu b; \quad \frac{p}{P_r} = \frac{a}{27b^2}; \quad \frac{T}{T_r} = \frac{8a}{27Rb}$$

şi introducând expresiile parametrilor p,T şi V din aceste relaţii în ecuaţia Van der Waals, obţinem ecuaţia de stare redusă

(9.58) $$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r.$$

Această ecuaţie neconţinând constante specifice unui anumit gaz este mai generală, permiţând efectuarea unei comparaţii între două gaze diferite. Comparaţia este posibilă între gaze aflate la punctul critic sau într-o stare la depărtare relativă egală de punctul critic, deci în stări descrise prin aceiaşi parametri reduşi P_r, V_r şi T_r. Aceste stări se numesc stări corespondente.

Teorema stărilor corespondente afirmă că dacă două gaze diferite se află în stări caracterizate prin câte doi parametri reduşi egali (ex. P_r şi T_r) atunci şi al treilea parametru redus (V_r) va avea aceeaşi valoare pentru ambele gaze. Acest lucru este evident pentru ecuaţia Van der Waals, dar este valabil în general pentru orice ecuaţie de stare care conţine un număr de constante egal cu numărul parametrilor critici. (Ecuaţia Van der Waals conţine constantele *a*, *b* şi R).

În coordonate reduse izotermele pentru diferite gaze trebuie să coincidă. Experimental s-a constatat că ele coincid numai pentru gaze din aceeaşi grupă, cu structuri asemănătoare ale moleculelor constituente. În interiorul unei astfel de grupe, teorema stărilor corespondente se verifică cu o precizie suficient de bună.

9.2.4. Ecuaţia Van der Waals şi concordanţa cu datele experimentale

Din punct de vedere calitativ, ecuaţia Van der Waals descrie suficient de bine starea gazelor reale, prezicând şi existenţa stărilor metastabile

(lichidul supraîncălzit sau vaporii suprasaturanţi). Din punct de vedere cantitativ concordanţa cu experienţa nu mai este atât de bună. La această neconcordanţă contribuie şi faptul că nu am luat în considerare dependenţa coeficienţilor a şi b de temperatură (de exemplu pentru argon la T = 424 K, $a = 0,192 \frac{kg \cdot m^5}{mol^2 \cdot s^2}$ şi $b = 61 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$ iar la T = 526 K, $a = 0,147 \frac{kg \cdot m^5}{mol^2 \cdot s^2}$ şi $b = 43 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$). Această neconcordanţă între teorie şi experienţă se poate observa dacă evaluăm coeficientul critic $\frac{RT_c}{p_c V_c}$ a cărui valoare teoretică este 8/3, deci aproximativ 2,67, dar valoarea experimentală este 3,75. De asemenea, din ecuaţia Van der Waals rezultă $v_b = \frac{V_c}{3}$, în timp ce experienţa conduce la $v_b \approx \frac{V_c}{4}$.

Cu scopul de a obţine o aproximaţie mai bună în descrierea stării gazelor reale, chiar şi numai pe un interval restrâns de presiune şi temperatură, s-au propus diferite ecuaţii de stare conţinând mai mulţi coeficienţi. Toate au caracter semiempiric şi de aceea nu vom reda modul de deducere.

Ecuaţia lui Berthelot are forma

(9.59) $$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT,$$

în care constantele a, b şi R se exprimă funcţie de parametrii critici prin relaţiile

$$a = \frac{16}{3}\frac{p_c V_c^2}{T_c}; \quad b = \frac{V_c}{4}; \quad R = \frac{32}{9}\frac{P_c V_c}{T_c}.$$

Această ecuaţie constituie o îmbunătăţire empirică a ecuaţiei Van der Waals, dar nici în acest mod nu s-a obţinut o concordanţă cu experienţa mult mai bună. Ea devine din ce în ce mai inexactă pe măsură ce ne apropiem de punctul critic, unde conduce la o absurditate.

Ecuaţia lui Dieterici este de asemenea o îmbunătăţire empirică a ecuaţiei Van der Waals, având forma

(9.60) $$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT$$

dar cu $p_c = \frac{a}{4(4b)^{5/3}}$, conducând la o valoare a coeficientului critic în acord cu experienţa: $\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{15}{4} = 3,75$.

Ecuaţia lui Clausius conţine patru constante

(9.61) $$\left(p + \frac{a}{T(V + c)^2}\right)(V - b) = RT$$

Ecuaţia lui Wohl introduce tot patru constante, dar în alt mod şi cu alte semnificaţii

(9.62) $$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV(V-b)} + \frac{c}{T^2V^3}.$$

Beattie şi Bridgeman, introducând şase constante, au micşorat diferenţa între valorile experimentale şi cele teoretice până la 0,5%. Ecuaţia lor are forma

(9.63) $$p = \frac{RT(1-c')}{V^2}(V+B') - \frac{A'}{V^2}$$

în care $A' = A_0\left(1-\frac{a}{V}\right)$; $B' = B_0\left(1-\frac{b}{V}\right)$ şi $c' = \frac{c}{VT^3}$ iar A_0, B_0 a, b şi c sunt constante.

Kamerlingh Onnes (1853-1926; premiul Nobel 1913) scrie ecuaţia de stare sub formă virială (l.latină, vis, pl.vires - putere, tărie; la pl. mijloace posibilităţi) permiţând astfel introducerea unui număr nelimitat de termeni corectivi

(9.64) $$\frac{pV}{\nu RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \ldots$$

funcţiile B(T), C(T), D(T), ... fiind cunoscute ca al doilea, al treilea, ... coeficient virial.

Din reprezentarea grafică a acestei ecuaţii (Fig.9.9) putem deduce semnificaţia celui de al doilea coeficient virial B(T). Observăm că aceste curbe sunt asemănătoare cu cele din figura 9.1. diferenţa constând în faptul că pe abscisă în loc de presiune am luat inversul volumului, $p \approx \frac{1}{V}$, ceea ce în aproximaţia gazului ideal este riguros corect. Observăm că la presiuni mici, sau la volume mari, putem neglija termenii ce conţin pe $\frac{1}{V^2}$ şi următorii, ecuaţia (9.64) reducându-se la

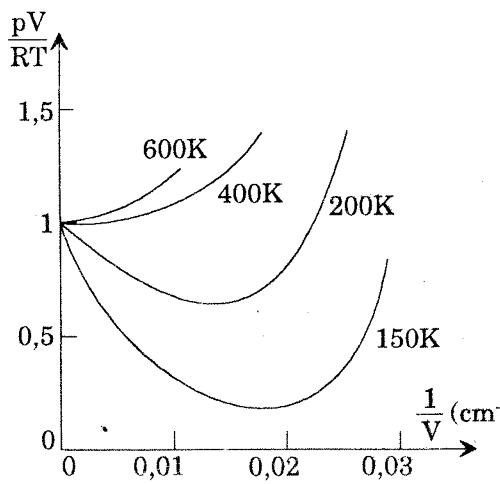


Fig. 9.9

(9.65) $$\frac{pV}{\nu RT} = 1 + \frac{B(T)}{V}.$$

De aici deducem că al doilea coeficient virial B(T) este tangenta la curba $\frac{pV}{\nu RT} = f\left(\frac{1}{V}\right)$, când $\frac{1}{V}$ tinde spre zero. Dar, din figura 9.9 se vede că panta în

origine, ca şi coeficientul B(T), depinde de temperatură, putând fi pozitivă sau negativă. Temperatura pentru care panta în origine este zero se numeşte temperatura Boyle, notată T_B, şi rezultă că $B(T_B) = 0$. Pentru argon, (Fig.9.9) $T_B = 410$ K. La temperaturi mai înalte al doilea coeficient virial este pozitiv şi tinde spre o constantă. La temperatura Boyle gazul real se comportă ca gazul ideal într-un domeniu larg de presiuni, în timp ce la alte temperaturi deviaţia este însemnată chiar la presiuni mici.

Reprezentând pV funcţie de p la diferite temperaturi se obţin izotermele din figura 9.10. Izoterma pentru care panta în origine este zero corespunde temperaturii Boyle. Unind punctele de pe fiecare izotermă, în care panta este zero, la diferite presiuni se obţine curba punctată care se numeşte curba Boyle. Ecuaţia acestei curbe se obţine din condiţia $\frac{\partial(pV)}{\partial p} = 0$.

Şi ecuaţia Van der Waals se poate scrie sub formă virială ceea ce ne permite o nouă confruntare între datele teoretice şi cele experimentale. Pentru aceasta, din ecuaţia Van der Waals scrisă sub forma

(9.66) $$p = \frac{\nu RT}{V-\nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}$$

prin înmulţire cu V şi împărţire cu νRT obţinem

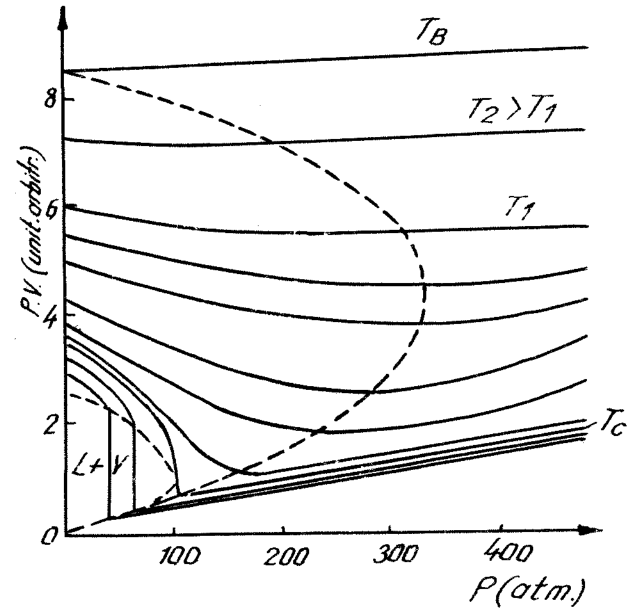


Fig. 9.10

(9.67) $$\frac{pV}{\nu RT} = \frac{V}{V-\nu b} - \frac{\nu^2 aV}{\nu RTV^2} = \frac{1}{1-\frac{\nu b}{V}} - \frac{\nu a}{RTV}.$$

Având în vedere egalitatea $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \ldots$, valabilă pentru x << 1, o utilizăm şi în cazul nostru deoarece $\frac{\nu b}{V} << 1$ şi scriem

(9.68) $$\frac{pV}{\nu RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{\nu}{V} + \frac{\nu^2 b^2}{V^2} + \ldots$$

Prin comparaţie cu ecuaţia (9.64) vedem că al doilea coeficient virial are expresia

(9.69) $$B(T) = \left(b - \frac{a}{RT}\right)\nu$$

Deci al doilea coeficient virial al ecuației Van der Waals are valori mari și negative la temperaturi joase și valori pozitive, tinzând spre νb, la temperaturi înalte. Când panta izotermei este zero în origine (la $\frac{1}{V} = 0$), al doilea coeficient virial se anulează, permițând determinarea temperaturii Boyle

(9.70) $$\left(b - \frac{a}{RT_B}\right)\nu = 0 \quad \text{sau} \quad T_B = \frac{a}{Rb}.$$

Concordanța dintre valoarea teoretică și cea experimentală a coeficientului B(T) pentru argon este destul de bună dacă în calcule se utilizează corecțiile $b = 42 \cdot 10^{-6}\frac{m^3}{mol}$ și $a = 0,142\frac{kg \cdot m^5}{mol^2 \cdot s^2}$. Valoarea rezultată pentru temperatura Boyle este apropiată de valoarea măsurată, 410 K. Corelând temperatura Boyle cu parametrii critici ai gazului obținem o relație generală între temperatura Boyle și temperatura critică

(9.71) $$T_{(B)} = \frac{27}{8}T_c = 3,37\,T_c,$$

dar concordanța cu datele experimentale nu este satisfăcătoare, fiindcă experimental se constată $T_B \approx 2,67\ T_c$. Pentru argon temperatura critică fiind 150 K, rezultă o temperatură Boyle teoretică de 508 K, în loc de 150 × 2,67 = 383 K, valoare mult mai apropiată de cea experimentală, 410 K.

Cu toate că pentru argon se obțin date concordante cu observațiile experimentale, ecuația Van der Waals nu descrie corect din punct de vedere cantitativ comportarea tuturor gazelor. Una dintre cauzele neconcordanței poate fi și neluarea în considerație a unor fenomene ca formarea de perechi moleculare (dimeri). În general, doi atomi (molecule) când se întâlnesc se apropie până la o anumită distanță, la care energia lor potențială este comparabilă cu energia de legătură (ε) și apoi se îndepărtează din nou. În anumite condiții, când ciocnirea a doi atomi are loc în prezența unui al treilea atom (moleculă) este posibil ca primele două particule (atomi sau molecule) să rămână împreună pentru un timp, nu legate printr-o forță cvasielastică și oscilând unul față de altul, ci rotindu-se în jurul centrului de masă comun (ca o stea dublă). Ciocnirea cu un alt atom (sau moleculă) îi desparte. În timpul existenței lor, perechile de atomi (sau molecule), numite dimeri, contribuie la energia potențială a gazului. La temperaturi înalte contribuția este mai mică, având un timp de viață mai scurt, dar la temperaturi joase contribuția lor la energia potențială a gazului poate fi atât de însemnată încât să predomine în al doilea coeficient virial B(T). Dimerii au fost puși în evidență cu ajutorul spectrografiei de masă, în gazele monoatomice, unde sunt mai frecvenți.

9.3. Energia internă a gazelor reale

În principiu, calculul energiei interne a unui sistem omogen se poate face pe două căi: fie evaluând direct energia cinetică și energia potențială a tuturor particulelor constituente, fie utilizând ecuația de stare a sistemului și relațiile generale din termodinamică. Prima metodă, directă, se lovește de insuficienta cunoaștere a forțelor de interacțiune moleculară și a dependenței lor de distanță. A doua metodă utilizează ecuații de stare, teoretice sau semiempirice, mai mult sau mai puțin în concordanță cu datele experimentale într-un anumit interval de temperatură și presiune. Cu cât ecuația de stare descrie mai corect starea sistemului cu atât rezultatele obținute vor fi mai aproape de realitate. Rezultatele privind căldura specifică, și alte caracteristici ale gazelor decurgând din valoarea energiei interne, vor fi afectate de erorile sau simplificările voite pe care le vom face în evaluarea energiei interne.

9.3.1. Energia internă a gazului Van der Waals. Calculul diferenței Cp - Cv

Un gaz real ale cărui proprietăți sunt descrise riguros de ecuația Van der Waals se mai numește și *gaz Van der Waals*, înțelegând prin aceasta o idealizare în sensul unei concordanțe perfecte între ecuația de stare și comportarea gazului. Energia internă a gazului Van der Waals, formată din energia cinetică și energia potențială de interacțiune a tuturor (particulelor) moleculelor poate fi evaluată ușor din expresia ecuației de stare, utilizând relațiile termodinamice stabilite anterior.

Plecând de la expresia energiei interne ca funcție de T și V (rel.5.48)

(9.72) $$U(T,V) = \int \nu C_v dT + \int \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV + U_0$$

și utilizând ecuația Van der Waals pentru calculul derivatei de sub integrală obținem

(9.73) $$U(T,V) = \int \nu C_v dT + \int \frac{\nu^2 a}{V^2}dV + U_0.$$

Expresia diferențială a energiei interne a gazului Van der Waals rezultă imediat

(9.74) $$dU(T,V) = \nu C_v dT + \frac{\nu^2 a}{V^2}dV$$

și prin identificare cu expresia generală

(9.75) $$dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

obținem expresiile derivatelor parțiale

$$\nu C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{și} \quad \frac{\nu^2 a}{V^2} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T . \tag{9.76}$$

Observăm că la volum constant energia internă a gazului real este formată din energia cinetică variabilă cu temperatura și energia potențială care nu depinde de temperatură și care este constantă la volum constant. Ca urmare căldura molară la volum constant pentru gazul real este aceeași ca și pentru gazul ideal, de exemplu $C_v = \frac{3}{2}R$ pentru un gaz monoatomic. În schimb, spre deosebire de gazul ideal, la temperatură constantă energia internă a gazelor reale variază cu volumul, ceea ce determină o altă valoare a căldurii molare la presiune constantă. Pentru dilatarea gazelor reale este necesară o energie suplimentară cheltuită pentru a învinge și forțele de atracție între molecule, nu numai forțele (presiunea) exterioare, ca în cazul gazului ideal.

Pentru a pune în evidență acest lucru să calculăm diferența C_p - C_v. Introducând în principiul I expresia lui dU din relația (9.75) obținem expresia cantității de căldură

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV,$$

iar prin împărțire cu dT la presiune constantă obținem relația cunoscută din termodinamică

$$\nu C_p - \nu C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{dV}{dT}\right)_p . \tag{9.77}$$

În cazul gazului ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ și rezultă imediat relația lui Robert Maier, C_p - C_v = R. În cazul gazului Van der Waals $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\nu^2 a}{V^2}$ este dată de relația a doua (9.76), iar derivata volumului în raport cu temperatura o calculăm prin diferențierea ecuației de stare

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{\nu R}{\frac{\nu RT}{V-\nu b} - 2\frac{\nu^2 a}{V^2} + 2\frac{\nu^3 ab}{V^3}} . \tag{9.78}$$

Introducând expresia (9.78) în relația (9.77) și neglijând termenii în $1/V^2$, $1/V^3$,..., obținem relația căutată

$$\nu C_p - \nu C_v = \nu R \frac{1}{1 - \frac{2\nu a}{RTV}} . \tag{9.79}$$

Pentru o interpretare mai ușoară vom neglija termenul în $1/V^2$ și pe baza aproximației $\frac{1}{1-x} \approx 1 + x$ putem scrie

$$\nu C_p - \nu C_v \approx \nu R\left(1 + \frac{2\nu a}{RTV}\right). \tag{9.80}$$

Deci, căldura molară la presiune constantă are valoare mai mare pentru gazul Van der Waals decât pentru gazul ideal. În cazul unui gaz real monoatomic

$$C_v = \frac{3}{2}R;\quad C_p = \frac{3}{2}R + R + \frac{2\nu a}{TV};\quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} + \frac{4}{3}\frac{\nu a}{RTV}. \tag{9.81}$$

Rezultă că raportul γ nu mai este o constantă pentru gazele reale chiar dacă legea echipartiției energiei pe grade de libertate este valabilă. Relația de mai sus arată că măsurarea lui γ permite determinarea constantei *a* din ecuația Van der Waals.

9.3.2. Efectul Joule-Thomson

În paragraful 3.4.2. a fost descris experimentul lui Joule privind destinderea unui gaz în vid și experimentul Joule și Thomson în care gazul se destinde într-un proces staționar. În acest experiment se constantă o variație a temperaturii gazului (efectul Joule-Thomson) când destinderea are loc la presiuni mari (gaz real). Evaluarea cantitativă a acestui efect se face prin raportul dintre variația temperaturii $\Delta T = T_2 - T_1$ și variația presiunii $\Delta p = p_2 - p_1$ utilizând ecuația de stare și constatarea că procesul Joule-Thomson are loc la entalpie constantă (vezi § 3.4.2.).

Deoarece entalpia este o funcție de stare, variația ei este o diferențială totală exactă și faptul că entalpia rămâne constantă se exprimă prin

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0. \tag{9.82}$$

Sau, folosind expresia diferențialei entalpiei, stabilită în paragraful 5.2.3

$$dH = \nu C_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right] dp = 0 \tag{9.83}$$

obținem expresia diferențială a efectului Joule-Thomson

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{\nu C_p} . \tag{9.84}$$

Dacă utilizăm ecuația de stare a gazului ideal pentru calculul numărătorului acestei expresii obținem $\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = 0$. Rezultatul este în concordanță cu constatarea experimentală că în cazul gazelor foarte rarefiate nu apare efectul Joule-Thomson, la destinderea prin orificiul de laminare (sau dop

poros) nu se observă o modificare a temperaturii. Deoarece variaţia de presiune este negativă, scăderea presiunii, efectul Joule-Thomson este considerat pozitiv când temperatura scade şi ca urmare $\left(\frac{dT}{dp}\right)_H > 0$. În caz contrar efectul este negativ.

Valoarea efectului Joule-Thomson pentru un gaz Van der Waals se poate calcula utilizând ecuaţia de stare pentru calculul derivatei de la numărătorul relaţiei (9.84).

Un calcul simplu, aproximativ, se poate face utilizând forma virială a ecuaţiei Van der Waals (rel. 9.68)

$$\frac{pV}{\nu RT} = 1 + \frac{\nu}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right) \qquad (9.85)$$

în care am neglijat termenii în $1/V^2$ şi următorii, ceea ce este permis pentru $p < 100$-200 atm. Din această ecuaţie explicităm volumul

$$V = \frac{\nu RT}{p} + \frac{\nu^2 RT}{pV}\left(b - \frac{a}{RT}\right) \qquad (9.86)$$

sau aproximând, în termenul corectiv, $\nu RT = pV$ avem

$$V \approx \frac{\nu RT}{p} + \nu\left(b - \frac{a}{RT}\right) \qquad (9.87)$$

şi de aici derivata volumului în raport cu temperatura

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{\nu R}{p} + \frac{\nu a}{RT^2}. \qquad (9.88)$$

Introducând această expresie, şi cea a volumului (rel.9.87), în relaţia (9.84) obţinem expresia finală a efectului Joule-Thomson

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{\frac{2a\nu}{RT} - \nu b}{\nu C_p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}. \qquad (9.89)$$

Se observă imediat că atunci când $\frac{2a}{RT} - b > 0$ efectul Joule-Thomson este pozitiv, $\left(\frac{dT}{dp}\right)_H > 0$; gazul se răceşte prin destindere. Dacă $\frac{2a}{RT} - b < 0$ rezultă că efectul Joule-Thomson este negativ, gazul încălzindu-se prin destindere. Schimbarea de semn are loc chiar pentru acelaşi gaz, răcirea având loc la temperaturi joase când $\frac{2a}{RT} > b$, în timp ce la temperaturi înalte gazul se încălzeşte. Temperatura la care are loc schimbarea de semn a efectului Joule-Thomson se numeşte temperatură de inversiune T_i şi rezultă din

$$\frac{2a}{RT_i} = b = 0 \quad \text{sau} \quad T_i = \frac{2a}{Rb} = 2T_B. \qquad (9.90)$$

Răcirea gazului se explică prin faptul că o parte din energia internă (cinetică), în procesul de destindere adiabatică, se transformă în lucru mecanic cheltuit pentru învingerea forţelor de atracţie între molecule. A doua egalitate din relaţia (9.90) este verificată suficient de bine pentru argon, la presiuni nu prea mari: $T_B = 410$ K şi $T_i = 785$ K, deci $T_i \approx 1,9\ T_B$. Din tabelul 9.2. vedem că pentru hidrogen $T_B \approx 3T_c \approx 100$ K şi ca urmare $T_i \approx 200$ K, iar pentru heliu $T_B \approx 3T_c \approx 20$ K şi $T_i \approx 40$ K. Deci pentru a răci aceste gaze prin efect Joule - Thomson ele trebuie, mai întâi, să fie răcite cu altă metodă sub temperatura de inversiune, adică sub ~200 K pentru hidrogen şi sub ~40 K pentru heliu. Dacă hidrogenul este lăsat să se destindă printr-un orificiu îngust la temperatura camerei, gazul se poate încălzi atât de mult încât se poate aprinde în contact cu aerul (poate face explozie).

Pentru practică este mai important să evaluăm efectul Joule-Thomson integral, definit prin relaţia

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{dT}{dp}\right)_H dp \qquad (9.91)$$

exprimând faptul că gazul suferă variaţii de presiune de sute de atmosfere şi în consecinţă variaţia de temperatură este mult mai mare. Să presupunem că iniţial gazul are volumul V şi în final ajunge la volumul V' suficient de mare pentru a se apropia de starea gazului ideal. Procesul Joule-Thomson fiind izentalpic, putem scrie egalitatea entalpiilor în cele două stări H = H', adică

$$\nu C_v T - \frac{\nu^2 a}{V} + pV = \nu C_v T' + p'V'. \qquad (9.92)$$

Am notat cu T şi T' temperatura gazului în starea iniţială şi respectiv în starea finală considerată gaz ideal. Produsul pV se evaluează din ecuaţia Van der Waals, iar produsul p'V' din ecuaţia de stare a gazului ideal. Deci

$$\nu C_v T - \frac{\nu^2 a}{V} + \frac{\nu RTV}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V} = \nu C_v T' + \nu RT'. \qquad (9.93)$$

Scăzând şi adunând în primul membru al relaţiei (9.93) cantitatea $\frac{\nu^2 RTb}{V - \nu b}$ se obţine

$$\nu C_v T - \frac{2\nu^2 a}{V} + \nu RT + \frac{\nu^2 RTb}{V - \nu b} = \nu C_v T' + \nu RT' \qquad (9.94)$$

ceea ce ne permite să calculăm variaţia de temperatură $\Delta T = T - T'$

$$(T - T')(R + C_v) = \frac{2\nu a}{V} - \frac{\nu RTb}{V - \nu b}. \qquad (9.95)$$

Variaţia de temperatură va fi zero (efect Joule-Thomson zero) când temperatura iniţială a gazului va fi egală cu temperatura de inversiune, adică

$$\frac{2\nu a}{V} - \frac{\nu RT_i b}{V - \nu b} = 0 \qquad (9.96)$$

de unde obţinem expresia temperaturii de inversiune

$$T_i = \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{vb}{V}\right). \tag{9.97}$$

Din această relaţie se vede că temperatura de inversiune depinde de starea gazului. La densităţi mari (V mic), temperatura de inversiune devine mai mică. La volume mari şi densităţi mici, T_i se apropie de valoarea găsită în cazul efectului Joule-Thomson diferenţial (rel.9.90). Reprezentarea grafică a acestei dependenţe este dată în figura 9.11.

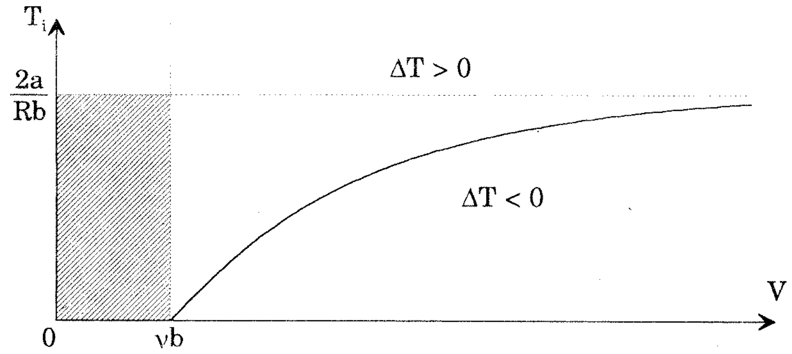


Fig. 9.11

9.3.3. Obţinerea temperaturilor joase. Lichefierea gazelor

Dacă analizăm izotermele Andrews (§9.2.2.) observăm că toate gazele pot fi lichefiate dacă sunt răcite sub temperatura critică şi apoi sunt comprimate. Unele gaze pot fi lichefiate chiar la temperatura camerei (ambiantă) deoarece au temperatura critică superioară acesteia (31°C pentru bioxid de carbon, 132°C pentru amoniac, 144°C pentru clor), dar altele, ca heliul şi hidrogenul, trebuie răcite foarte mult pentru a ajunge sub temperatura lor critică (5,2 K pentru heliu şi 33,2 K pentru hidrogen). Aceste gaze au fost considerate, mult timp, gaze permanente deoarece nu puteau fi lichefiate.

Pentru a trece un gaz, ca heliul sau hidrogenul, din starea gazoasă în starea lichidă trebuie să avem posibilitatea să realizăm temperaturi foarte coborâte şi presiuni înalte. Dar manipularea şi utilizarea gazelor lichefiate se face la presiunea atmosferică, ceea ce impune o răcire mai accentuată a gazului până la temperatura la care se află în echilibru cu vaporii săi la presiunea atmosferică. La această temperatură lichidul se poate păstra în vase deschise, dar izolate termic.

În tehnică se utilizează, de obicei, trei metode de obţinere a temperaturilor joase: evaporarea forţată a lichidelor, destinderea adiabatică reversibilă cu efectuare de lucru mecanic şi destinderea sau curgerea cu

efect Joule-Thomson. Dar, temperaturi nu prea joase (~200 K) se pot obţine şi cu ajutorul unor amestecuri frigorifice (vezi tabelul 9.3). Amestecând sare de bucătărie cu zăpadă se poate atinge -20°C, dar amestecând cloroform sau eter cu zăpadă carbonică (bioxid de carbon solid) se ajunge la -78°C.

TABELUL 9.3

Amestecuri de răcire

Componentele amestecului	Raportul componentelor (în greutate)	Temperatura înainte de amestec	Temperatura minimă la care se ajunge
H_2O (apă) cu NH_4NO_3	1/1	+10°C	-15°C
H_2O (zăpadă) cu NaCl	3/1	-1°C	-21°C
H_2O (zăpadă) cu H_2SO_4	3/2	0°C	-30°C
H_2O (zăpadă) cu HCl	8/5	0°C	-33°C
CO_2 (zăpadă carbonică) cu eter sulfuric	CO_2 (solid) în exces	< 0°C	-78°C
CO_2 (zăpadă carbonică) cu acetonă	CO_2 (solid) în exces	< 0°C	-86°C

Evaporarea forţată a lichidelor se utilizează în construcţia frigiderelor fără compresor. Cu această metodă nu se poate obţine o temperatură destul de coborâtă încât să permită lichefierea gazelor, în plus tehnica de lucru este destul de complicată. De exemplu, propanul, având temperatura critică superioară temperaturii ambiante, poate fi lichefiat dacă este comprimat până la 10 atmosfere, la temperatura de 300 K. Prin destinderea fluidului astfel obţinut el fierbe sub presiune redusă ajungând la temperatura de 85 K. Metoda este folosită şi la temperaturi foarte joase, sub 4,2 K. Evaporând forţat, la presiune redusă, heliul lichid, acesta se răceşte sub temperatura lui de fierbere la presiune normală, putându-se atinge 0,7 K.

Instalaţiile industriale utilizate pentru lichefierea gazelor se bazează pe celelalte două metode menţionate mai sus: destindere cu efect Joule-Thomson şi destindere cu efectuare de lucru mecanic în exterior. Destinderea cu efect Joule-Thomson poate fi utilizată numai dacă gazul se află la o temperatură inferioară temperaturii de inversiune (de exemplu pentru oxigen T_i = 893 K şi T_c = 154,36 K). Răcirea hidrogenului sau heliului cu această metodă necesită o răcire prealabilă cu o altă metodă.

Răcirea prin destindere adiabatică cu efectuare de lucru mecanic este mai eficientă decît răcirea prin destindere cu efect Joule-Thomson. Lucrul mecanic se efectuează pe seama energiei interne a gazului conducând

la scăderea temperaturii acestuia. Eficienţa răcirii prin destindere adiabatică cu efectuare de lucru mecanic se evaluează prin randamentul maşinii frigorifice (vezi § 3.4.6.). În maşinile frigorifice, industriale sau de uz casnic, substanţa de lucru este amoniacul sau freonul (CCl_2F_2). În maşinile pentru lichefierea gazelor substanţa de lucru este chiar gazul ce urmează să fie lichefiat.

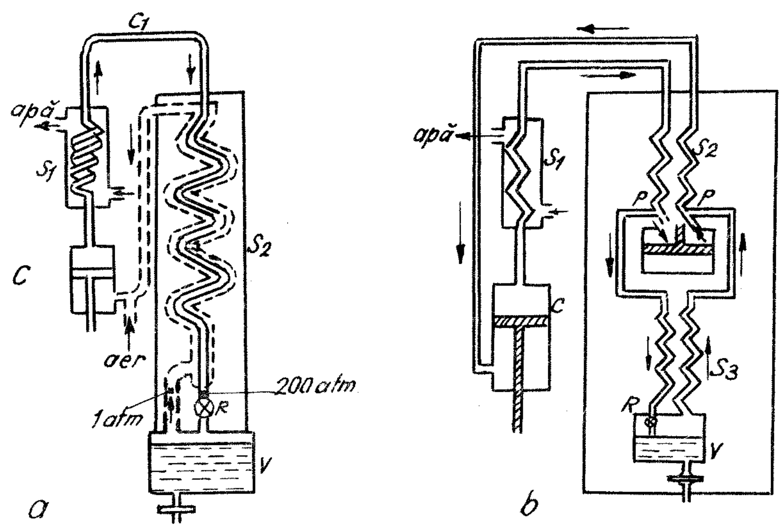


Fig. 9.12

Prima maşină destinată lichefierii aerului a utilizat efectul Joule-Thomson atît pentru răcirea gazului sub temperatura critică precum şi pentru răcirea ulterioară pînă la lichefiere. În principiu această maşină, prezentată schematic în figura 9.12.a funcţionează în modul următor. Aerul intră în compresorul C care îl comprimă pînă la 200 atmosfere, forţându-l să treacă prin conducta C_1. Deoarece prin comprimare gazul se încălzeşte, el este răcit în schimbătorul de căldură S_1, prin care circulă apă la temperatura mediului ambiant. Prin conducta C_1 gazul ajunge la schimbătorul de căldură S_2 şi apoi la dispozitivul de laminare, cu deschicere mică, prin care se destinde cu efect Joule-Thomson, de la 200 atmosfere la 1 o atmosferă. Gazul astfel răcit se întoarce în schimbătorul de căldură S_2 răcind gazul care se află sub presiune înainte de destindere. Acest procedeu de răcire în schimbătoare de căldură cu contra-curent este utilizat în toate maşinile moderne de lichefiere a gazelor. La ieşirea din schimbătorul de căldură S_2 gazul este din nou comprimat până la 200 atmosfere şi reintrodus în circuit. Ca urmare la dispozitivul de laminare va ajunge o masă de gaz din ce în ce mai rece şi în final, prin destindere cu efect Joule-Thomson, se va lichefia acumulându-se în vasul V, de unde poate fi transferat în vase Dewar pentru

păstrare. Temperaturile atinse într-o astfel de maşină care funcţionează în regim permanent sunt următoarele: 293 K la intrare în schimbătorul de căldură S_2, 170 K la ieşirea din schimbătorul S_2 şi 80 K după destinderea cu efect Joule-Thomson. Utilizarea unei astfel de maşini pentru lichefierea hidrogenului necesită răcirea gazului sub punctul de inversiune cu ajutorul azotului lichid (heliul trebuie răcit cu hidrogen lichid). Mai avantajos este să utilizăm destinderea cu efectuare de lucru mecanic pentru răcirea iniţială a gazului de lichefiat. Maşinile de acest tip (prima construită de Claude în anul 1902) s-au răspândit foarte repede datorită randamentului şi siguranţei în funcţionare. Schema de principiu este prezentată în figura 9.12.b. Gazul este comprimat cu ajutorul compresorului C şi apoi răcit pînă la temperatura lui iniţială, în schimbătorul de căldură S_1. De aici trece prin schimbătorul de căldură S_2 şi în punctul P este divizat în doi curenţi. Primul, aproximativ 20%, intră în schimbătorul de căldură S_3 şi apoi se destinde prin supapa R, cu efect Joule-Thomson, ajungând în vasul V. Al doilea curent, 80% din fluxul total, se ramifică spre un cilindru cu piston în care se destinde cu efectuare de lucru mecanic şi ca urmare se răceşte. Gazul astfel răcit se întoarce în schimbătorul de căldură S_2 şi răceşte gazul care vine de la compresor. Atât gazul destins în cilindrul cu piston cât şi cel destins cu efectuare de efect Joule-Thomson se întorc, la o temperatură din ce în ce mai joasă, la compresorul care le introduce din nou în circuit. Din cele de mai sus este clar că metoda Claude utilizează răcirea gazului prin destindere cu efectuare de lucru mecanic drept prerăcire pentru a-l aduce sub temperatura de inversiune, unde este posibilă răcirea prin efect Joule-Thomson.

Gazele lichefiate se păstrează în vase Dewar deschise. Pentru azot este suficient un vas Dewar metalic sau din sticlă (vas pentru "termos") în care azotul lichid este izolat termic de mediul exterior pentru ca viteza de evaporare să fie cât mai mică. În condiţii normale de presiune, temperatura de fierbere a azotului lichid este de 77,32 K. În aceste condiţii, azotul lichid poate fi păstrat timp de câteva zile, cantitatea scăzând mereu prin vaporizare.

Heliul lichid, care fierbe la 4,2 K, la presiune normală se păstrează tot în vase Dewar deschise, dar introduse într-un alt vas Dewar plin cu azot lichid (Fig.9.13). Astfel se reduce transferul de căldură de la exterior spre interior şi viteza de vaporizare a heliului este micşorată. Vasul Dewar în care se păstrează heliul lichid este închis şi la partea superioară, ceea ce permite recuperarea vaporilor de heliu şi, eventual, pomparea lor forţată pentru a răci lichidul sub temperatura de fierbere în condiţii normale (4,2 K), ajungându-se la 0,7 K. Temperaturi mai coborâte nu

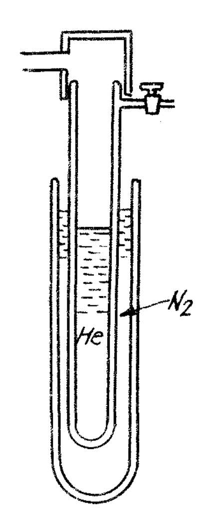


Fig. 9.13

se pot obţine cu acest procedeu deoarece presiunea vaporilor de heliu este foarte mică (2,2·10^{-3} mmHg la 0,7 K şi 1,6·10^{-5} mmHg la 0,5 K) şi pompele de vid nu pot atinge un debit atât de mare la presiuni atât de joase. În plus heliul lichid are căldura latentă de vaporizare foarte mică, deci se evaporă foarte uşor.

La temperaturi foarte joase, obţinute cu ajutorul heliului lichid, mişcarea de agitaţie termică devine atât de slabă încât permite observarea unor fenomene produse de interacţiunile atomilor şi moleculelor, ceea ce nu este posibil la temperaturi mai mari. Interacţiunile atomice şi moleculare fiind guvernate de legile mecanicii cuantice rezultă că la temperaturi joase vor apare unele fenomene care evidenţiază unele caracteristici cuantice ale substanţei.

TABELUL 9.4.

Caracteristicile termodinamice ale gazelor lichefiate

	O_2	N_2	H_2	He
$T_{fierb.}$ la 1 atm., în K	90,1	77,3	20,3	4,2
$T_{solidif.}$ la 1 atm., în K	54,3	63,1	14	nu se solidifică
Densitatea la $T_{fierb.}$ în kg·m^{-3}	1150	800	71	125
Densitatea în stare solidă	1425	1026	80	—
Căldura latentă de vaporizare la $T_{fierb.}$, în kJ·kg^{-1}	212,8	200	456,2	23

Proprietăţile lichidelor la temperaturi joase, în apropiere de temperatura de solidificare, se modifică în sensul creşterii coeficientului de tensiune superficială şi a creşterii coeficientului de viscozitate. Heliul face excepţie. Nu se solidifică la presiunea atmosferică ci abia la 25 atmosfere sau mai mult. La temperaturi suficient de joase, sub 2,2 K şi presiunea atmosferică, heliul prezintă şi alte caracteristici specifice printre care se observă că devine suprafluid. În starea I (vezi fig. 9.14) heliul are coeficientul de viscozitate $\eta_I = 2 \cdot 10^{-6}$ daP (N·s·m^{-2} sau kg·s·m),

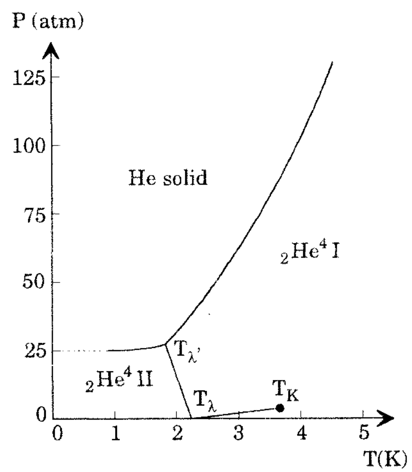


Fig. 9.14

iar în starea II, $\eta_{II} = 10^{-12}$ daP. Pentru comparaţie amintim că $\eta_{H_2O} = 10^{-3}$ daP. Pentru heliul II, legea lui Poiseuille nu se aplică la curgerea prin tuburi foarte înguste (10^{-4} - 10^{-5} cm). Viteza de curgere creşte cu creşterea razei tubului capilar. În tuburi largi (10^{-3} cm) nu mai există o viteză critică (deasupra căreia să apară forţe de frecare), dar legea de curgere este alta (nu legea lui Poiseuille).

Suprafluiditatea heliului lichid se poate explica dacă se admite că la temperaturi mai mici de 2,2 K (heliu II), atomii de heliu se află într-o stare în care nu-şi pot modifica impulsul prin ciocniri cu alţi atomi sau cu pereţii vasului. Lipsa transportului de impuls ar explica lipsa viscozităţii.

Şi în unele substanţe solide la temperaturi joase se observă fenomene determinate de caracteristicile cuantice. Aşa este supraconductibilitatea electrică (pierderea bruscă a rezistenţei electrice când substanţa este răcită sub o anumită temperatură).

CAPITOLUL 10

STAREA SOLIDĂ

10.1. *Noţiuni generale*

În natură există o foarte mare diversitate de substanţe în stare solidă: minerale şi roci, metale şi aliaje metalice, compuşi organici, substanţe biologice, toate acestea fiind constituite din atomii elementelor chimice cuprinse în tabelul periodic al elementelor.

S-au prezentat în § 6.1. caracteristicile macroscopice ale solidelor, comparativ cu celelalte stări de agregare, corelându-se calitativ aceste proprietăţi cu structura lor moleculară.

Drept criteriu de diferenţiere între stările de agregare se utilizează în mod curent constanţa volumului şi a formei corpurilor. Totuşi, utilizând acest criteriu, este dificil să încadrăm corpuri cum ar fi cauciucul, plastilina, plumbul, care îşi schimbă foarte uşor forma, sau ca mercurul în picături, care îşi păstrează forma în absenţa forţelor deformatoare. Un criteriu de sistematizare mai general trebuie să se refere la modul de aranjare a particulelor individuale. Astfel, ansamblul de particule ce constituie un corp solid se caracterizează printr-un grad mare de ordonare, de simetrie, prin aranjarea periodică regulată a particulelor constituente, factorul principal ce conduce la formarea acestei structuri regulate fiind forţele de legătură între particule.

Materia poate exista în stare solidă numai datorită prezenţei unor forţe de interacţiune puternice între particulele structurale constituente ale solidului, forţe ce acţionează la distanţe mici între particule. În timp ce în gaze interacţiunile între molecule sunt cu mult mai slabe decât mişcarea dezordonată de agitaţie termică, în solide energia potenţială corespunzătoare forţelor intermoleculare de interacţiune predomină faţă de energia cinetică a particulelor.

Clasificarea solidelor se poate face fie pornind de la gradul de ordonare a particulelor, deci de la simetria reţelei cristaline, fie pe baza naturii forţelor de legătură între particule.

Solidele amorfe prezintă o omogenitate statistică a structurii interne, care implică distribuirea haotică în ansamblu a particulelor şi izotropia

spaţială a proprietăţilor fizice. Solidele amorfe au totuşi *ordine locală*, adică prezintă zone cu o dispunere ordonată a particulelor, având dimensiuni comparabile cu câteva diametre moleculare.

Temperaturile de topire ale solidelor amorfe nu sunt bine precizate, trecerea din stare solidă în stare lichidă realizându-se prin înmuierea treptată a solidului amorf. Astfel se comportă sticla, diferite răşini, materialele plastice (termoplastice), aliajele amorfe solidificate ultrarapid.

Solidele cristaline au particulele distribuite ordonat în nodurile reţelei cristaline, adică prezintă *ordine la distanţă* (ordine de rază lungă), ordinea locală repetându-se în tot volumul corpului. Solidele cristaline se caracterizează prin anizotropia proprietăţilor fizice şi în stare pură prezintă punct fix de topire.

Majoritatea corpurilor solide sunt cristaline, reprezentând ansambluri de particule (atomi, ioni, molecule) grupate în reţele cristaline.

Din punct de vedere termodinamic, starea cristalină reprezintă o stare stabilă de echilibru, caracterizată printr-un minim absolut al energiei libere de configuraţie.

Acest echilibru se atinge numai pentru o distribuţie reciprocă a particulelor vecine (atomi, ioni, molecule) foarte bine determinate. Această condiţie trebuie să fie îndeplinită în întreg volumul solidului respectiv şi de aceea distribuţia particulelor vecine se repetă periodic, luând naştere o structură cristalină sau un cristal.

Starea amorfă este o stare de echilibru metastabil a unui solid. În timp, sau în condiţii speciale, unele substanţe amorfe pot trece în stare cristalină; solidele amorfe sunt considerate uneori ca fiind lichide foarte vâscoase, subrăcite.

În general, creşterea diferitelor cristale din topitură sau din soluţie se face neregulat, sub formă de conglomerate policristaline sau *policristale*, alcătuite din mici unităţi cristaline numite *cristalite*. Cristalele sau grăunţii cristalini nu au forme geometrice regulate, deoarece în timpul solidificării procesul de creştere a unui cristalit este întrerupt de creşterea cristalitelor vecine. Multe corpuri solide, îndeosebi metalele şi rocile sunt policristale.

În condiţii speciale de creştere, întâlnite fie în natură, fie în creşterea artificială, cu precauţii experimentale deosebite, se pot obţine *monocristale*. Macroscopic, monocristalele se prezintă sub formă de poliedre limitate de feţe plane ce se intersectează după anumite unghiuri. Această formă geometrică regulată reflectă proprietăţile interne ale monocristalului, apropiate de cele ale unui *cristal ideal*. Un cristal ideal este constituit prin repetarea regulată a unei structuri elementare în întreg spaţiul.

Aşa după cum studiul gazelor s-a început prin introducerea modelului de *gaz ideal*, ca stare limită pentru comportarea gazelor reale, în studiul solidelor cristaline se va utiliza modelul de *solid ideal* (monocristal ideal), conceput ca o stare limită pentru solidele reale.

Din punct de vedere al distribuţiei particulelor constituente, corpurile întâlnite în natură (gaze, lichide, solide) se situează deci între starea de dezordine perfectă caracteristică gazului ideal şi starea de ordine perfectă din solidul ideal.

10.2. Solid ideal. Reţea cristalină

Pentru a descrie structura internă ordonată a cristalelor se foloseşte noţiunea de reţea cristalină, sau reţea spaţială a cristalului. În analiza teoretică a structurii cristaline se presupune că monocristalele ideale au dimensiuni infinite, eliminându-se astfel influenţa suprafeţelor.

Se poate descrie matematic aranjarea periodică a unor puncte în spaţiu cu ajutorul unei operaţii de translaţie. Figura 10.1 prezintă o reţea obţinută prin translarea unei particule situate în punctul 0 în lungul a trei axe: OX, la distanţele a, 2a, 3a,..., ma,...; OY, la distanţele b, 2b, 3b,..., nb,...; OZ la distanţele c, 2c, 3c,..., pc,..., unde m, n, p reprezintă numere întregi. Poziţia unei particule într-o astfel de reţea este descrisă prin vectorul

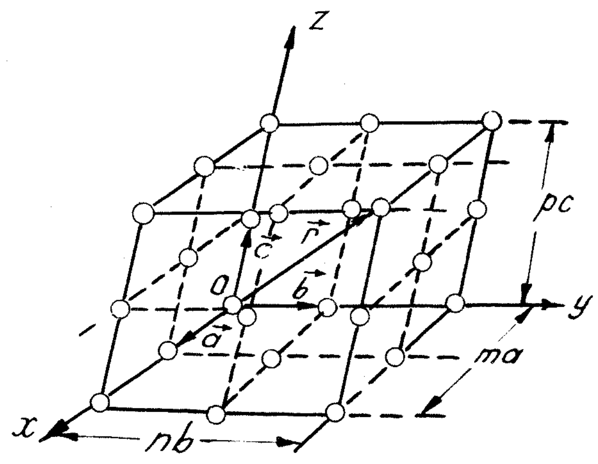


Fig. 10.1

(10.1) $\vec{r} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$.

Vectorii $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (necoplanari) sunt numiţi *vectori de translaţie fundamentali*, vectori de bază sau vectori de translaţie, iar lungimile lor, a,b,c, adică perioadele de translaţie, poartă numele de *constante ale reţelei*, putând fi considerate ca unităţi de măsură naturale după axele respective.

Mulţimea punctelor definite prin extremitatea vectorului $\vec{r}$ din relaţia (10.1), pentru toate valorile numerelor întregi m, n, p egale cu 0, ±1, ±2, ... , reprezintă o *reţea cristalină*.

Un cristal ideal simplu (de exemplu un monocristal de Au, Cu, Ag etc.) conţine câte un singur atom în fiecare nod de reţea, dar există cristale mai complexe constituite din mai multe elemente chimice sau din grupuri

asociate de atomi diferiţi. În acest caz structura lor poate fi descrisă considerând o singură reţea periodică de puncte în spaţiu căreia i se ataşează în fiecare punct nodal câte un grup de atomi, numit *bază*.

Pentru a reprezenta o structură cristalină ideală este deci necesar ca, pe lângă definirea reţelei cristaline, să precizăm baza, adică să indicăm particula sau particulele ce sunt situate în fiecare nod al reţelei; cu alte cuvinte, o *structură cristalină* este formată dintr-o *reţea cristalină* şi *o bază*.

Reţeaua construită prin translarea unui singur nod de reţea în lungul a trei direcţii diferite se numeşte *reţea Bravais* sau reţea de translaţie. Cel mai mic paralelipiped construit pe vectorii $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ este numit *celulă elementară* a cristalului (Fig.10.2); dacă acest paralelipiped se repetă periodic în spaţiu în direcţiile celor trei axe cristalografice (OX, OY, OZ), se poate reproduce întreaga reţea cristalină.

Pentru a descrie o celulă elementară se utilizează şase mărimi, numite *parametrii reţelei*: cele trei muchii ale celulei (a,b,c) care dau valorile constantelor de reţea şi cele trei unghiuri între acestea (α, β, γ). Forma şi volumul tuturor celulelor elementare cuprinse în reţea sunt identice. De asemenea, sunt echivalente toate vârfurile celulelor elementare, fiind ocupate de atomi de acelaşi fel sau de grupe de atomi identice.

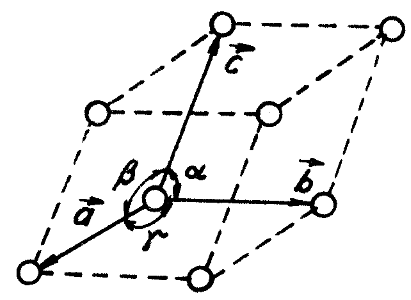


Fig. 10.2

Vectorii de translaţie fundamentali, $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, se pot selecta în diferite moduri. În modelul de reţea bidimensională reprezentat în Fig.10.3, sunt ilustrate câteva moduri de alegere a acestora. Dacă se pot defini poziţiile tuturor nodurilor din reţeaua spaţială cu ajutorul vectorilor fundamentali aleşi, această nedeterminare nu este esenţială (se face alegerea cea mai convenabilă sau mai simplă). Dacă se aleg vectorii $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ astfel ca modulul lor să reprezinte distanţa minimă de periodicitate în direcţia respectivă, aceştia se numesc *vectori primitivi (fundamentali)*, iar ansamblul lor defineşte reţeaua de bază (primitivă).

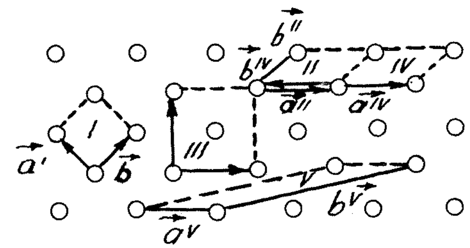


Fig. 10.3

După cum se vede în exemplul ilustrativ de reţea plană din Fig.10.3. se pot obţine celulele elementare plane I, II, III, IV etc. celulele I şi II fiind

primitive. În celulele elementare I şi II fiecare atom aparţine la patru celule vecine, deci revine un singur atom pentru o celulă, deoarece fiecare vârf contribuie cu o pătrime de atom. Într-o reţea tridimensională celula elementară are forma paralelipipedică, atomul din vârful unei celule aparţinând la 8 celule elementare, deci într-o celulă se consideră prezentă numai 1/8 din acel atom. Considerând că toate vârfurile unei celule paralelipipedice contribuie cu o optime de atom, celula va poseda deci în total 8·(1/8) = 1 atom.

Celula elementară căreia îi revine o singură particulă se numeşte *celulă primitivă*; în interiorul unei celule primitive nu există noduri. Celula elementară III (Fig.10.3) conţine doi atomi (un atom în centru şi un atom corespunzător vârfurilor celulei) şi este o celulă elementară nesimplă, la fel ca şi celula IV.

În cazul simetriei de translaţie a unui cristal ideal, vectorul de translaţie cristalină

$$\vec{T} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad \text{sau} \quad \vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad (10.2)$$

(în notaţie cristalografică) defineşte operaţia de translaţie prin care reţeaua spaţială se transformă în ea însăşi. Două noduri oarecare ale reţelei sunt separate între ele printr-un vector $\vec{T}$.

Se poate deduce uşor că volumul unei celule elementare definite prin vectorii de translaţie fundamentali $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ este dat de produsul mixt

$$V = \left| \left[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \right] \cdot \vec{a}_3 \right| \qquad (10.3)$$

Nu orice tip de reţea poate fi obţinută prin translarea unui singur nod. De exemplu, în Fig. 10.4 s-a reprezentat o reţea cristalină bidimensională cu o bază formată din 2 atomi. O astfel de reţea poate fi imaginată ca fiind formată din două reţele Bravais, subreţelele 1 şi 2, fiecare determinată prin vectorii de translaţie $\vec{a}$ şi $\vec{b}$ şi înserate una în alta.

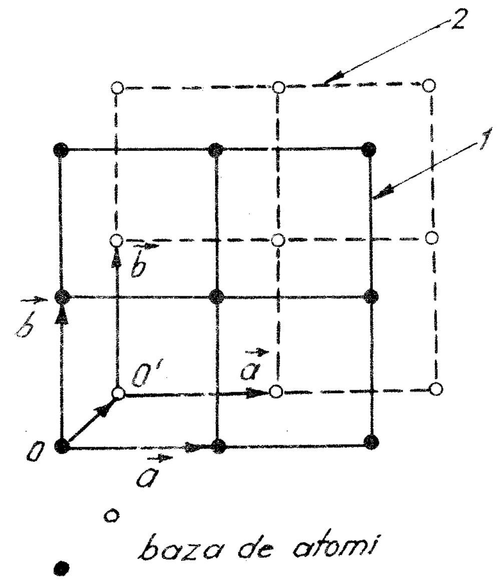


Fig. 10.4

Deplasarea relativă a acestor subreţele este descrisă cu ajutorul unui vector-bază $\vec{A}$. Numărul vectorilor-bază pentru descrierea unei reţele cristaline complexe poate fi destul de mare; se cunosc structuri cristaline pentru care numărul de atomi ce formează baza depăşeşte 1000 (pentru unele substanţe organice biologice). Pentru a obţine reţeaua cristalină se transleaza de această dată întreaga bază, definită prin totalitatea vectorilor-bază.

10.3. *Sisteme cristalografice*

În afară de simetria de translaţie, prin care o reţea spaţială se transformă în ea însăşi prin operaţia de translaţie (definită prin relaţia 10.2), transformarea reţelei în ea însăşi se poate obţine şi prin alte operaţii, cum ar fi rotaţiile cu diferite unghiuri, inversiunea, reflexia în anumite plane.

Fiecare reţea posedă un centru de simetrie, care poate să fie orice nod al celulei primitive, sau mijlocul unei muchii sau centrul unei feţe. De asemenea, o reţea poate avea un plan de simetrie (prin reflexie într-un astfel de plan reţeaua se transformă în ea însăşi), sau o axă de simetrie (prin rotirea reţelei în jurul acestei axe se poate obţine tot o transformare a reţelei în ea însăşi).

Vom numi operaţie de simetrie orice deplasare care, efectuată asupra reţelei cristaline, face să se suprapună elementele identice ale acesteia.

Elementele de simetrie care presupun efectuarea unei singure operaţii de simetrie se numesc simple, iar cele care rezultă prin combinarea a două operaţii simple se numesc compuse sau complexe (de exemplu: rotaţie + reflexie, translaţie + rotaţie ş.a.).

Aceste operaţii de simetrie simple sunt puse în evidenţă în exemplele din Fig. 10.5.

Centrul de simetrie (sau de inversiune) notat simbolic C sau T, se defineşte prin operaţia de inversiune care constă în schimbarea semnului tuturor coordonatelor unui punct în raport cu un sistem de axe de coordonate, aşa după cum se vede în schema (a) din Fig. 10.5, pentru o reţea plană.

Planul de simetrie (oglindire, reflexie) notat simbolic π, m, reprezintă un plan care împarte un cristal în două părţi egale, iar cele două jumătăţi corespund între ele ca un corp faţă de imaginea sa în oglindă. Elementele geometrice simetrice prin oglindire nu se pot obţine, în general, prin suprapunerea prin rotaţie (Fig. 10.5.b).

O axă de simetrie (de rotaţie), notată C_n, n sau A^n, reprezintă o direcţie în jurul căreia, rotind reţeaua cu 360°, aceasta revine de n ori într-o poziţie identică cu cea iniţială; n se numeşte ordinul axei. Axele de simetrie simple sunt exemplificate schematic în Fig. 10.5.c.

Un poliedru cristalin poate avea mai multe axe şi plane de simetrie şi un centru de simetrie.

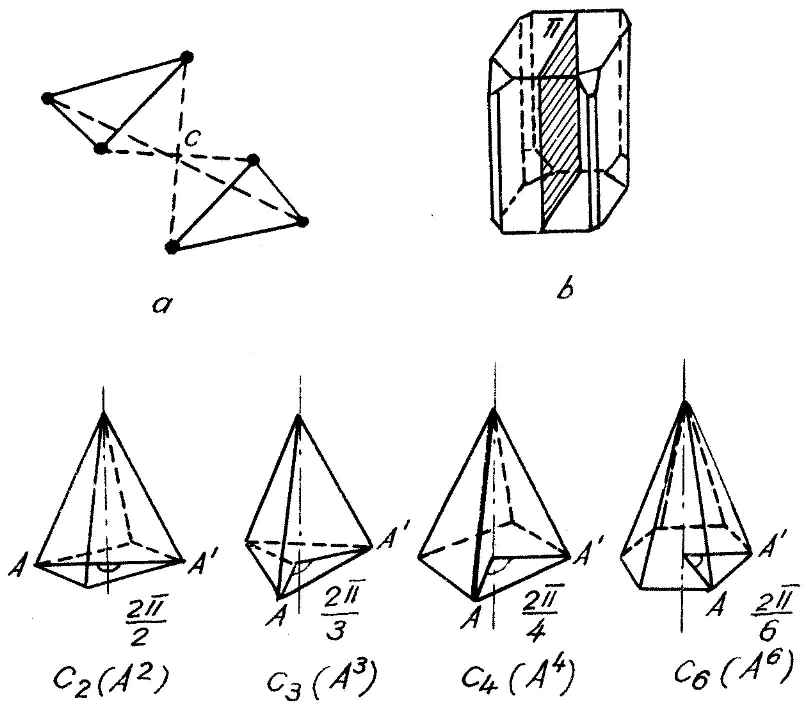


Fig. 10.5

Pentru a determina ordinul posibil al axelor de rotaţie sau de inversiune într-o reţea, să considerăm atomii ce ocupă un plan cristalin oarecare. Ei fac parte dintr-o reţea cristalină plană ale cărei noduri formează un sistem de poligoane regulate care pot trece prin rotaţie unul în altul şi prin urmare pot acoperi toată suprafaţa, fără a lăsa intervale libere între ele. Fie un nod 0 al unei astfel de reţele bidimensionale, nod în care se întâlnesc p muchii ale poligoanelor regulate (având n laturi fiecare) ce constituie celule elementare, aşa după cum se vede în Fig. 10.6.a.

Unghiul $2\pi/p$ între două muchii ce se întâlnesc în 0 trebuie să fie egal cu unghiul $\pi(n-2)/n$ al poligonului regulat, deci

$$\frac{2\pi}{p} = \frac{\pi(n-2)}{n}. \qquad (10.4)$$

Rezolvarea acestei ecuaţii pentru toate valorile numerelor întregi n şi p, ne dă ca posibile soluţiile n = 3, n = 4, n = 6. Într-adevăr, să observăm că orice suprafaţă poate fi acoperită complet, fără a se lăsa spaţii libere

numai prin triunghiuri echilaterale, prin pătrate sau prin hexagoane regulate (Fig. 10.6.b-d). Nu există alte poligoane regulate cu care să se poată acoperi complet o suprafaţă, fără a lăsa spaţii neocupate.

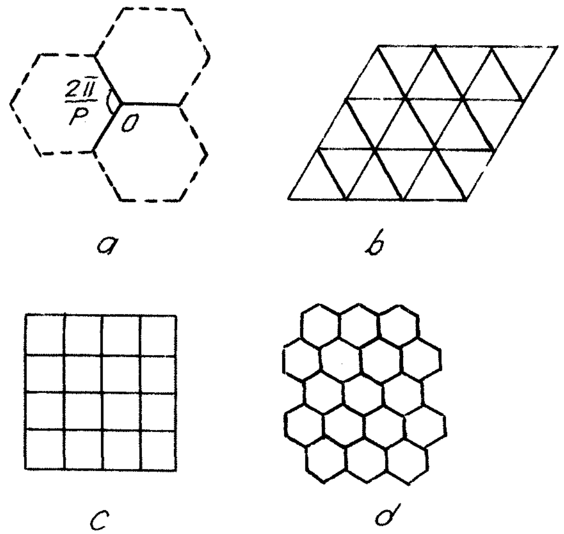


Fig. 10.6

Este de asemenea posibilă şi valoarea n=2, corespunzător reflexiei în plan şi valoarea trivială n = 1, corespunzătoare unui unghi de rotire 2π.

Rezultă astfel că în reţeaua cristalină pot exista numai axe de rotaţie de ordinul 1, 2, 3, 4 şi 6, cărora le corespund, respectiv, rotaţii de $2\pi, \frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}$ şi $\frac{2\pi}{6}$ radiani şi multipli întregi ai acestor unghiuri, numărul simetriilor posibile fiind finit. Se poate ca simetria unei reţele în ansamblul ei să fie diferită de simetria celulei elementare, aşa după cum se poate observa şi în exemplul din Fig.10.3, celula elementară putând fi aleasă arbitrar, în diverse moduri. De aceea, când se vorbeşte de simetria reţelei se înţelege simetria reţelei însăşi şi nu simetria celulei ei elementare. Se poate însă găsi totdeauna o celulă primitivă care să aibă aceleaşi elemente de simetrie ca şi reţeaua în ansamblu (cu excepţia reţelei hexagonale, pentru care celula primitivă nu conţine toate elementele de simetrie pe care le are reţeaua în ansamblu).

Întrucât o reţea cristalină complexă constă din mai multe reţele Bravais (ca de exemplu cea din fig. 10.4), clasificarea cristalelor se face ţinând cont în primul rând de simetria reţelei Bravais. Cristalografia utilizează această clasificare deoarece majoritatea reţelelor reale pot fi înscrise în aceste tipuri fundamentale de reţele Bravais (fac excepţie de exemplu unele substanţe organice).

După proprietăţile lor de simetrie cristalele se împart în 7 sisteme cristalografice (singonii sau clase). Pe baza acestor singonii se pot construi 14 tipuri de celule elementare primitive, rezultând 14 tipuri de reţele spaţiale de translaţie sau reţele Bravais.

Ansamblul nodurilor echivalente ale reţelei care nu pot fi făcute să coincidă decât prin translaţie formează o *reţea Bravais*.

Cea mai mică dintre celulele primitive care include în ea toate elementele de simetrie ale rețelei se numește *celulă convențională* sau *paralelipiped Bravais* (celulă Bravais).

Cele 7 sisteme cristalografice (și paralelipipedul Bravais corespunzător) sunt: *triclinic* (paralelipiped oarecare), *monoclinic* (paralelipiped înclinat cu baza dreptunghi), *rombic* sau *ortogonal* (paralelipiped dreptunghic cu laturi neegale), *romboedric* sau *trigonal* (paralelipiped cu laturi egale și cu unghiuri egale dar diferite de 90°, adică cu toate fețele romburi), *pătratic* sau *tetragonal* (paralelipiped dreptunghic cu baza pătrată), *hexagonal* (paralelipiped drept cu baza romb cu unghiuri de 120°) și *cubic* (cub), ceea ce s-a reprezentat sintetic în tabelul 10.1 și în fig. 10.7.

TABELUL 10.1.

Sisteme cristalografice și caracteristicile lor

Nr. crt.	Sistemul cristalografic (singonia)	Celula convențională	Tipul rețelei	Simbolul rețelei	Numărul de rețele în sistem
I	Triclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	simplă	P	1
II	Monoclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma \neq 90°$	simplă	P	2
			cu baza centrată	C	
III	Ortorombic sau ortogonal	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	simplă	P	4
			cu baza centrată	C	
			cu volum centrat	I	
			cu fețe centrate	F	
IV	Romboedric sau trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ $\alpha = \beta = \gamma < 120°$	simplă	R	1
V	Pătratic sau tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	simplă	P	2
			cu volum centrat	I	
VI	Cubic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	simplă	P(c·s)	
			cu volum centrat	I(c·v·c)	
			cu fețe centrate	F(c·f·c)	
VII	Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = 120°$ $\beta = \gamma = 90°$	simplă	P	1

Sunt indicate de asemenea în tabel tipurile de rețele Bravais ce aparțin celor șapte sisteme cristalografice și restricțiile ce se impun pentru parametrii de rețea, folosind notațiile din fig.10.2.

În figura 10.7 sunt reprezentate cele 14 paralelipipede Bravais elementare. În fiecare sistem, cu excepția celui hexagonal, se arată mai întâi paralelipipedul Bravais convențional și apoi sunt reprezentate rețelele ce se obțin prin centrarea acestuia în volum, pe baze sau pe fețele laterale. Această operație nu schimbă simetria rețelei, dar celulele primitive ale noii rețele nu mai coincid cu paralelipipedul Bravais și au simetria diferită de simetria rețelei.

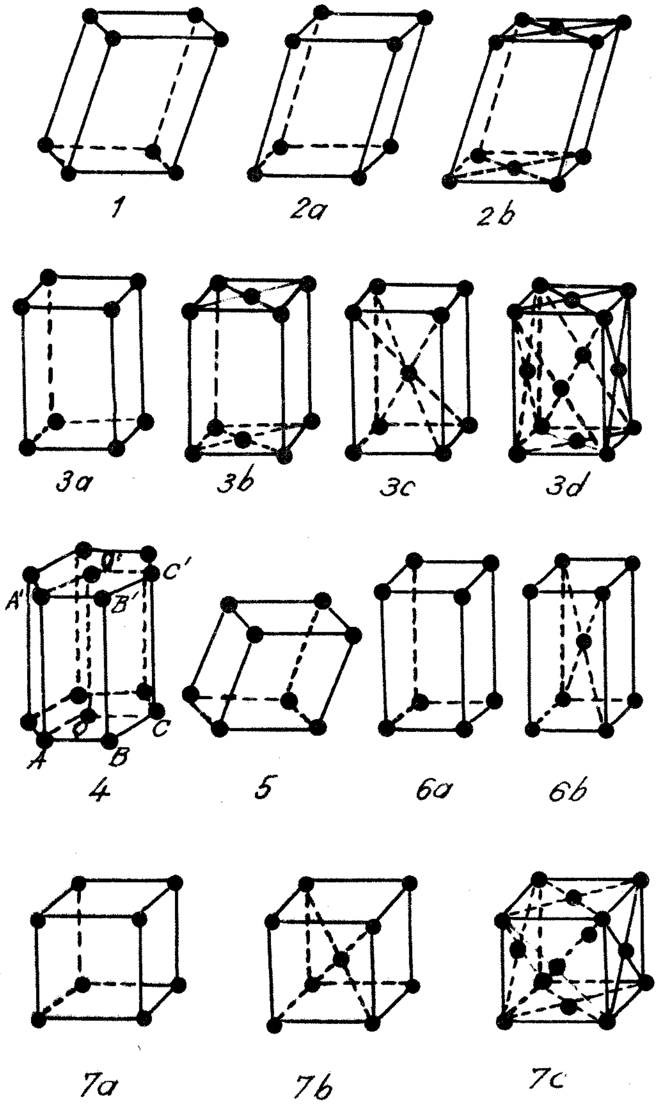


Fig. 10.7

Sistemul triclinic este reprezentat printr-un singur tip de rețea, *rețeaua triclinică simplă*, notată simbolic cu P. Celula elementară este un paralelipiped oblic cu baza un paralelogram (fig. 10.7.1), cu lungimile laturilor a, b, c diferite între ele și cu unghiurile $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$. Această rețea,

care are cel mai mic grad de simetrie, se întâlneşte foarte rar în natură şi prezintă interes mai mult ca o reţea de maximă generalitate.

În *sistemul monoclinic* există două tipuri de reţele Bravais: reţeaua *monoclinică simplă* (2a) notată simbolic P şi reţeaua *monoclinică cu baze centrate* (2b) cu simbolul C, pentru care parelelipipedul Bravais (celula convenţională) nu coincide cu celula primitivă. Planele de bază ale paralelipipedului au câte un atom în centru (2b). Se poate arăta că reţeaua monoclinică cu baze centrate este echivalentă cu o reţea monoclinică cu volum centrat.

Sistemul ortorombic (ortogonal sau rombic) are ca celulă convenţională un paralelipiped drept, cu baza dreptunghi şi conţine patru tipuri de reţele Bravais: *simplă* (P), având particule numai în vârfurile celulei, *cu bazele centrate* (C), având particule în vârfurile celulei şi în centrele bazelor (pe două feţe opuse), *centrată în volum* (I), cu particule în colţurile şi în centrul celulei şi *centrată pe feţe* (F), cu particule în vârfuri şi pe centrele tuturor feţelor, reţele reprezentate în figura 10.7 (3a - 3d). Laturile paralelipipedului sunt diferite între ele, dar unghiurile sunt toate de 90°.

Sistemul romboedric (trigonal) are celula primitivă un romboedru, figură geometrică ce se poate obţine prin alungirea sau prin comprimarea unui cub de-a lungul unei diagonale spaţiale. Sistemul conţine o singură reţea Bravais - *trigonală simplă* (R) - figura 10.7 - (4).

Sistemul tetragonal (pătratic) conţine două tipuri de reţea: *simplă* (P) pentru care celula elementară coincide cu paralelipipedul Bravais (5a) şi este o prismă dreaptă cu baze un pătrat şi cu *volum centrat* (I), pentru care celula convenţională Bravais (5b) este tot o prismă dreaptă dar centrată în volum. Toate unghiurile sunt de 90°, iar înălţimea este diferită de latura pătratului de bază.

Sistemul cubic conţine trei tipuri de reţele Bravais: cubică simplă (P sau c.s), *cubică cu volum centrat* (I sau c.v.c) şi cubică centrată pe feţe (F sau c.f.c), reprezentate în Figura 10-7 (6a - 6c).

Pentru reţeaua cubică simplă celula convenţională este şi celulă primitivă, deoarece conţine doar un atom (fiecare din cele 8 particule din vârfurile cubului este comună la alte opt celule). Reţelele de tipul I conţin două particule: una corespunzătoare vârfurilor celulei şi o particulă în centru. Ţinând cont că o faţă este comună la două celule vecine, reţelele de tipul C şi F vor conţine $8\times\frac{1}{8}+2\times\frac{1}{2}=2$ particule şi respectiv $8\times\frac{1}{8}+6\times\frac{1}{2}=4$ particule.

Sistemul hexagonal conţine o singură reţea, notată cu P, a cărei celulă convenţională este o prismă hexagonală dreaptă. Celula primitivă este o prismă dreaptă (notată OABCO'A'B'C' în Fig. 10.7.4), având drept bază un romb cu unghiurile de 60° şi 120°. Celula primitivă astfel aleasă are simetria reţelei Bravais, trei celule constituind prisma hexagonală.

Se poate construi, totuşi, o celulă elementară a cristalului hexagonal care să aibă simetria reţelei Bravais, numită *celulă simetrică* sau *celulă elementară Wigner-Seitz*. Ea reprezintă un volum poliedric limitat de planele mediatoare ale segmentelor ce unesc un nod al reţelei cu vecinii săi cei mai apropiaţi.

În Fig.10.8.a se reprezintă celula primitivă (1) şi celula Wigner-Seitz (2) ale unei reţele hexagonale plane. Se poate demonstra că suprafeţele acestor celule bidimensionale sunt egale.

Celule Wigner-Seitz se pot construi pentru toate reţelele Bravais, volumul acestora fiind egal cu volumul celulei primitive. Astfel, pentru reţeaua cubică simplă având constanta de reţea a, celula Wigner-Seitz este tot un cub, cu aceeaşi muchie a şi conţine un singur nod în centru (Fig.10.8.b).

În general, simetria totală a unei reţele cristaline, adică simetria de poziţie a atomilor ce compun reţeaua respectivă, implică combinarea simetriei de translaţie cu celelalte elemente de simetrie legate de rotaţii şi de reflexii. Ansamblul tuturor elementelor de simetrie pe care le posedă o anumită reţea cristalină se numeşte *grupul spaţial* al acelei reţele.

Pentru a indica grupul spaţial al unei reţele cristaline se indică reţeaua Bravais şi elementele de simetrie legate de rotaţii şi reflexii, adică poziţia planelor şi axelor de simetrie.

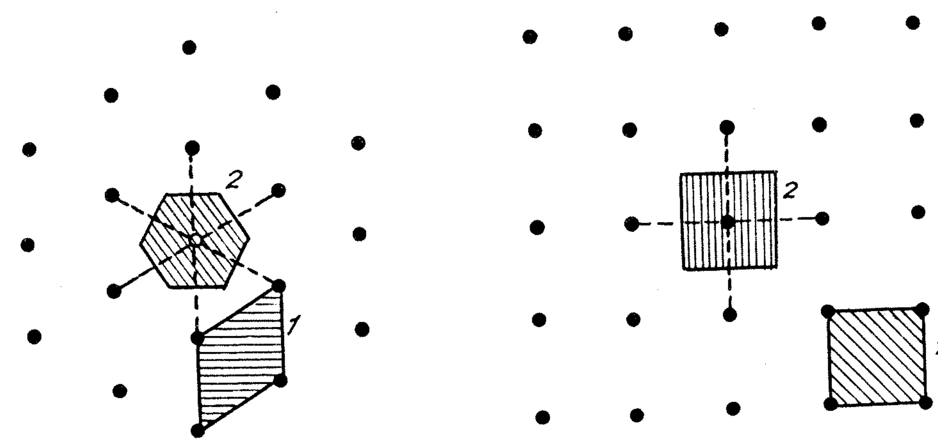


Fig. 10.8

Deducerea matematică a combinaţiilor posibile ale elementelor de simetrie compatibile cu o anumită reţea a fost făcută de E.S. Fedorov (1890), Schoenfliess, Bralow. S-a demonstrat că există 230 grupuri spaţiale repartizate în 32 clase cristaline sau grupuri punctuale ce fac parte din cele 7 singonii (sau sisteme de simetrie) menţionate în tabelul 10.1.

10.4. *Direcţii şi plane cristaline în reţele Bravais*

Deoarece proprietăţile fizice ale unui cristal depind de direcţia în care sunt măsurate (anizotropie cristalină), este necesar să indicăm aceste direcţii sau planele perpendiculare pe ele.

Notaţiile convenţionale ce se utilizează pentru a descrie nodurile, direcţiile şi planele într-o reţea cristalină sunt denumite *indici Miller*.

Se alege în mod convenabil un sistem de coordonate cu originea într-un nod al reţelei şi având axele paralele cu axele de simetrie a cristalului sau perpendiculare pe planele de simetrie.

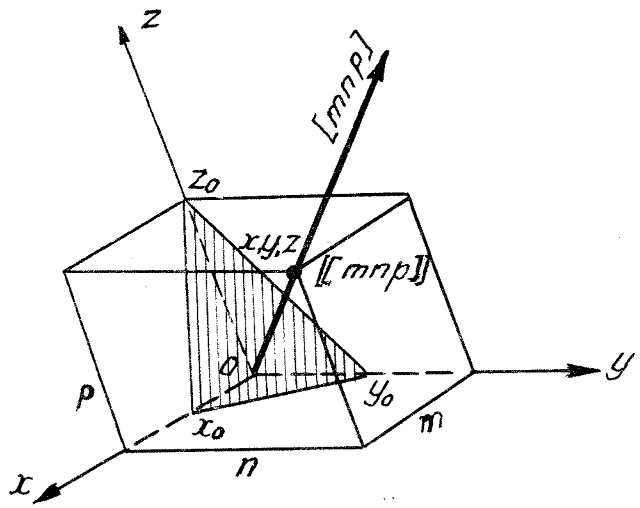


Fig. 10.9

Indicii nodurilor. Poziţia unui nod de reţea faţă de sistemul de coordonate ales se defineşte prin cele trei coordonate ale sale x, y, z. Aceste coordonate pot fi exprimate sub forma:

(10.4) $x = ma,\ y = nb,\ z = pc,$

unde a, b, c sunt parametrii de reţea şi m, n, p sunt numere întregi. Dacă se folosesc ca unităţi de măsură a lungimii în lungul axelor constantele de reţea (parametrii de reţea), coordonatele unui nod se scriu sub forma [[mnp]]. Aceste numere se numesc indicii Miller ai nodului. Pentru un indice negativ, semnul minus se scrie deasupra indicelui. De exemplu, pentru un nod ce are coordonatele x = a, y = -2b, z = -4c indicii se scriu sub forma $[[1\,\bar{2}\,\bar{4}]]$.

Indicii direcţiilor. În general, o direcţie în spaţiu poate fi descrisă prin proiecţiile pe cele trei axe ale unui vector oarecare paralel cu ea. O direcţie cristalină este determinată de o dreaptă ce conţine cel puţin două noduri ale reţelei. De obicei se duce o dreaptă ce trece prin origine; poziţia

acesteia este definită unic prin indicii nodului cel mai apropiat de origine situat pe direcţia respectivă. Deci, indicii acestui nod sunt în acelaşi timp şi indicii direcţiei.

Notaţia obişnuită pentru o direcţie este [m n p]. Indicii direcţiei sunt, prin definiţie, cei mai mici întregi care descriu poziţia nodului cel mai apropiat de origine care se găseşte pe direcţia dată. De exemplu, indicii direcţiei care trece prin origine şi prin nodul [[253]] sunt [253], iar un nod având indicii $[[\bar{4}\,2\,4]]$ se găseşte pe direcţia $[[\bar{2}\,1\,2]]$ faţă de axele de coordonate (direcţia se obţine prin simplificare prin divizorul comun 2).

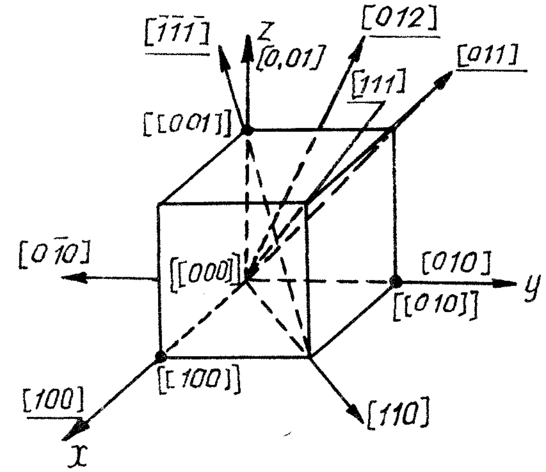


Fig. 10.10

Direcţiile echivalente în reţea se notează < m n p >. De exemplu, diagonalele feţelor unui cub formează mulţimea de 24 direcţii echivalente, notate < 1 1 0 >, diagonalele cubului formează mulţimea direcţiilor echivalente notate < 1 1 1 >. În figura 10.10 se reprezintă unele dintre principalele direcţii cristalografice într-un cristal cubic şi indicii Miller corespunzători.

Indexarea planelor

Poziţia unui plan se defineşte prin valorile coordonatelor punctelor de intersecţie cu cele trei axe cristalografice. De exemplu, fie ca planul cristalin să intersecteze axele în punctele de coordonate x_0, y_0, z_0, măsurate în unităţi egale cu constantele de reţea pe direcţiile respective (Fig.10.9). Cele mai mici numere întregi h, k, l care se găsesc între ele în acelaşi raport ca şi mărimile $\frac{1}{x_0}, \frac{1}{y_0}, \frac{1}{z_0}$ poartă numele de indici Miller ai planului considerat; este deci îndeplinită condiţia

(10.5) $$h : k : l = \frac{1}{x_0} : \frac{1}{y_0} : \frac{1}{z_0}.$$

Dacă planul nu intersectează una din axe, fiind paralel cu ea, indicele Miller respectiv va fi zero (de exemplu, pentru un plan paralel cu axa Ox, punctul de intersecţie x_0 este la infinit). Planul caracterizat de indicii Miller h, k, l se notează (h, k, l).

Să determinăm, de exemplu, indicii Miller ai planului pentru care $x_0 = 2$, $y_0 = 1$, $z_0 = 4$. Se iau inversele acestor mărimi: 1/2, 1/1, 1/4, se aduc la acelaşi numitor: 2/4, 4/4, 1/4. Rezultă condiţia

$$h : k : l = \frac{2}{4} : \frac{4}{4} : \frac{1}{4} = 2 : 4 : 1,$$

adică h = 2, k = 4, l = 1 şi planul se notează (2, 4, 1).

Dacă intersecţiile unui alt plan cu axele sunt $x_0 = -\frac{1}{3}$, $y_0 = 1$, $z_0 = \infty$, rezultă $1/x_0 = -3$, $1/y_0 = 1$, $1/z_0 = 0$; numerele -3, 1, 0 sunt întregi şi nu admit divizor comun, deci: h : k : l = -3 : 1: 0 şi planul se notează $(\bar{3}, 1, 0)$.

În Figura 10.11 se exemplifică notarea diverselor plane cristaline într-o reţea Bravais cubică.

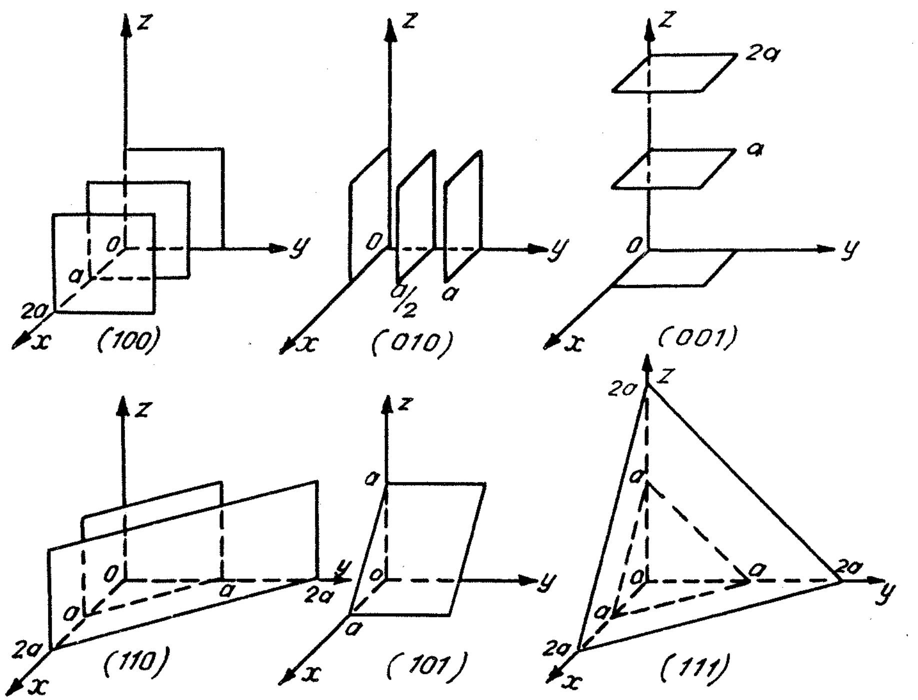


Fig. 10.11

Se observă că planele cristaline paralele între ele au aceiaşi indici Miller. Indicii Miller (h k l) descriu o întreagă familie de plane cristaline paralele între ele, familie care va cuprinde toate nodurile reţelei. Se poate

demonstra uşor că într-un cristal cubic distanţele dintre planele alăturate ce fac parte dintr-o familie dată pot fi exprimate sub forma

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{10.6}$$

unde a este parametrul reţelei. Atunci când indicii Miller ai planului sunt mai mari, distanţa între plane se micşorează (conform relaţiei 10.6). În exprimarea distanţelor se pot utiliza şi alte relaţii cunoscute din geometria analitică.

Pentru a nota planele într-un cristal hexagonal se foloseşte de obicei un sistem de referinţă cu patru axe de coordonate, aşa după cum se exemplifică în Figura 10.12. Trei axe (a_1, a_2, a_3), formând între ele unghiuri de 120° fac parte din baza prismei hexagonale (Fig. 10.12), iar cea de a patra axă (c) este perpendiculară pe planul bazei. Fiecare plan cristalografic se notează prin patru indici Miller (h, k, i, l), numiţi indici Miller hexagonali exprimaţi în unităţi de constantă de reţea (*a* pentru axele a_1, a_2, a_3 şi *c* pentru axa c), aplicându-se aceleaşi reguli prezentate mai înainte pentru reţeaua cubică.

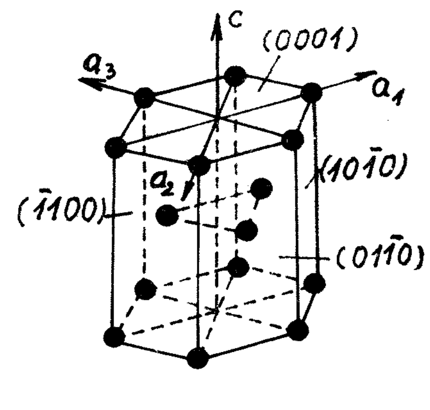


Fig. 10.12

10.5 Legătura cristalină. Tipuri de legături

Materia poate exista în stare solidă numai datorită faptului că între particulele sale componente, atunci când acestea sunt suficient de apropiate între ele, se stabilesc forţe de interacţiune. Pentru ca solidul să aibă o structură stabilă, forţele de interacţiune între particule trebuie să fie de două tipuri: de atracţie, pentru a preveni îndepărtarea particulelor una de alta şi de repulsie, pentru a nu permite particulelor să fuzioneze.

Legătura cristalină (coeziunea solidelor) se realizează, în general, prin atracţia electrostatică dintre sarcinile negative ale electronilor şi cele pozitive ale nucleelor atomice, concomitent cu respingerea electrostatică dintre electroni sau dintre nuclee şi cu interacţiunea dintre spini, de natură cuantică. Forţele magnetice au doar un efect slab asupra legăturii cristaline,

iar cele gravitaţionale sunt neglijabile (de cca 10^{30} ori mai mici decât forţele electrostatice).

Natura particulelor constituente (atomi, ioni, molecule) situate în nodurile reţelei cristaline condiţionează interacţiunile ce se stabilesc între ele, adică natura legăturii cristaline.

Într-un solid acţionează simultan mai multe tipuri de interacţiuni, totuşi există câteva cazuri limită în funcţie de care se definesc principalele tipuri de legătură cristalină, din care se formează următoarele categorii principale de reţele cristaline:

1. *reţele moleculare*, în care sunt prezente legătura van der Waals, legătura de hidrogen şi legătura dipol-dipol;

2. *reţele ionice*, în care predomină legătura ionică;

3. *reţele atomice*, în care se manifestă legătura covalentă (homeopolară);

4. *reţele metalice* cu legătură metalică între particulele din nodurile reţelei cristaline.

În multe cazuri coeziunea unui solid este asigurată de acţiunea simultană a mai multor tipuri de forţe de legătură între particule. Există astfel: structuri homodesmice, care conţin un singur fel de legătură cristalină şi structuri heterodesmice în care sunt prezente mai multe tipuri de legături.

Noţiunile de bază privind legăturile chimice ce acţionează între particulele constituente ale diferitelor substanţe au fost studiate în liceu. Vom reveni în § 10.9 cu unele date privind energia de coeziune a solidelor în cazul principalelor tipuri de legături cristaline.

10.6 Împachetarea particulelor în cristal

Structura unui cristal este determinată de numărul şi dimensiunile particulelor din celula elementară, de natura acestora şi de natura legăturilor chimice, a interacţiunilor ce se stabilesc între ele.

Făcând abstracţie de existenţa interacţiunilor între particule ce vor fi tratate în paragraful 10.9, ne putem imagina o particulă situată într-un nod de reţea printr-un model geometric simplu: acela al unei sfere rigide cu volum determinat. Admiţând ipoteza că structurile cristaline simple sunt redate în primă aproximaţie prin modelul sferelor rigide, în care în nodurile reţelei cristaline se găsesc particule sferice tangente între ele, astfel încât distanţa dintre centrele de masă ale particulelor nodale este egală cu suma razelor sferelor tangente, se obţine o destul de bună concordanţă între acest model şi determinările experimentale privind razele atomice şi ionice (în special pentru reţele moleculare şi ionice).

Printre primele determinări experimentale şi evaluări ale razelor atomice şi ionice sunt cele făcute de Landé - 1920, Vasastjerna - 1923, Goldschmidt - 1926, Pauling - 1927 ş.a.

Aceste determinări ilustrează o serie de regularităţi importante privind dependenţa dintre dimensiunea sferelor nodale rigide şi sarcina ionică şi poziţia elementului respectiv în tabelul periodic. Astfel:

- în cadrul unei grupe din tabelul periodic, razele ionice şi atomice cresc odată cu creşterea numărului de ordine;
- dacă un element prezintă mai multe stări de oxidare, razele cresc odată cu creşterea sarcinii negative;
- razele ionilor pozitivi scad în cadrul unei perioade odată cu creşterea numărului de ordine;
- razele ionilor pozitivi sunt în general mai mici decât razele ionilor negativi.

Reprezentarea particulelor din nodurile unei reţele cristaline prin sfere rigide cu o dimensiune constantă şi caracteristică elementului respectiv, deşi nu reflectă complexitatea structurii solidelor, redă corect un fapt important şi anume acela că cristalele se formează ţinând cont de factori geometrici, după principiul celei mai compacte împachetări a unor sfere rigide. Măsura gradului de compactitate se apreciază prin coeficientul de compactitate, egal cu raportul dintre volumul particulelor din reţea şi volumul total al reţelei.

Dacă ne imaginăm particulele din nodurile cristalului ca pe nişte "bile de biliard", ne putem da seama uşor că stabilitatea geometrică a unei construcţii din astfel de bile se poate obţine numai cu condiţia aşezării lor compacte, orice gol prea mare între sfere ducând la "dărâmarea" edificiului.

Dispunerea compactă presupune ca toate sferele dintr-un plan oarecare să fie în contact între ele, adică sfera situată în centrul unui poliedru să fie în contact direct cu toate sferele din vârfurile acestui poliedru, care sunt la rândul lor tangente între ele.

De exemplu, pentru aranjarea într-un plan a unor sfere identice există două posibilităţi, ilustrate în figura 10.13. În primul aranjament (*a*), o sferă oarecare A are patru puncte de contact cu patru vecini. Între sferele din diferite şiruri se formează goluri de formă pătratică. Dacă se unesc între ele centrele sferelor vecine se obţine celula elementară pentru aranjamentul *a*, ce conţine câte o pătrime din fiecare sferă, din cele patru sfere vecine tangente între ele; deci revine o particulă pe celulă. Translaţia celulei elementare în cele două direcţii Ox, Oy ale planului permite obţinerea întregii structuri a planului cristalin.

Dacă deplasăm spre dreapta şirul al doilea de sfere, cu o distanţă egală cu raza unei sfere, se obţine aranjamentul reprezentat în Figura 10.13.b, în care o sferă B vine în contact cu 6 vecini şi golurile dintre sfere

sunt triunghiulare. Celula elementară este un romb format din două triunghiuri alăturate. Fiecare vârf al rombului este comun la patru romburi, deci un romb conţine o sferă întreagă, constituind o celulă primitivă.

Aranjamentul b este mai compact decât a deoarece suprafaţa a două goluri triunghiulare este mai mică decât a golului pătratic dintre sferele din aranjamentul plan a (interstiţiile triunghiulare sunt de două ori mai numeroase decât cele pătratice).

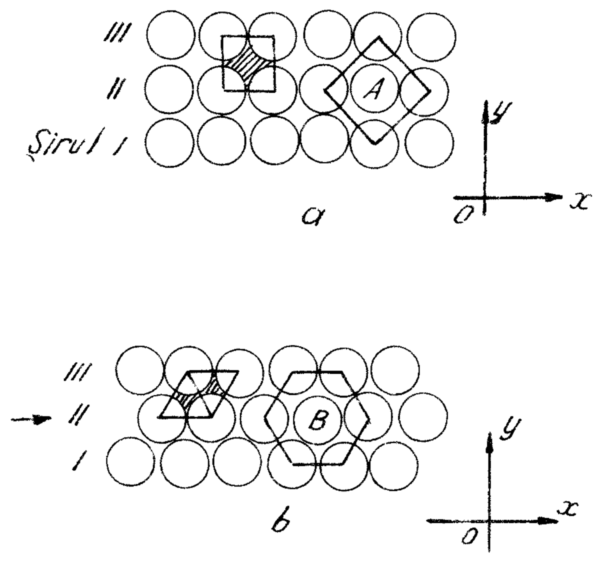


Fig. 10.13

Dacă se suprapun peste aceste structuri plane, pe verticală, în diferite moduri, aranjamente de tip a sau b, se obţin structuri spaţiale. Pentru a obţine o reţea cristalină este necesar ca după un număr oarecare de straturi poziţia sferelor în strat să se repete. De exemplu, dacă stratul al 8-lea este identic cu primul, al 9-lea cu al doilea ş.a.m.d., aceasta înseamnă că în înălţime celula este formată din şapte straturi.

În cazul când deasupra primului strat de sfere, aranjate ca în Figura 10.13.a, se suprapune pe verticală un al doilea strat cu aceeaşi distribuţie, astfel încât proiecţiile sferelor pe plan orizontal să se suprapună, această succesiune repetându-se şi la straturile următoare, se obţine o *structură cubică simplă*. Golurile dintre sfere sunt octaedrice.

Dacă se pleacă de la aranjamentul b în plan orizontal şi se suprapune pe verticală un strat cu un aranjament de acelaşi tip, astfel încât fiecare sferă dintr-un strat să se sprijine pe câte o singură sferă din stratul inferior, se obţine *structura hexagonală simplă* (cu baze centrate). Volumul interstiţial este tot de formă octaedrică.

Într-o anumită structură cristalină, între o particulă şi toate celelalte ce o înconjoară se stabilesc anumite relaţii de poziţie care se pot reprezenta prin totalitatea vectorilor de poziţie (sau de legătură) care pleacă de la particula dată spre alte particule, adică prin "imaginea de vecinătate" a particulei considerate.

Toate particulele vecine unei particule date, spre care duc vectori de legătură de aceeaşi lungime se află pe o sferă numită sferă de coordinaţie. Vecinii cei mai apropiaţi de particula dată se află pe prima sferă de coordinaţie, a cărei rază este egală cu distanţa între aceşti vecini şi particulă. La distanţe ceva mai mari se află particule situate în a doua, a treia ş.a.m.d. sferă de coordinaţie. De exemplu, primele trei distanţe dintre particule într-o reţea cubică simplă sunt egale, respectiv, cu muchia cubului, cu diagonala feţei şi cu diagonala cubului, acestea constituind razele primelor trei sfere de coordinaţie.

Dacă sfera de coordinaţie n cuprinde m particule (adică pe sfera cu raza egală cu al n-lea vector de legătură se află m particule), spunem că particula dată are cifra de coordinaţie m în sfera n.

Revenind la exemplu din Figura 10.13.a, pe baza căruia s-a obţinut structura cubică simplă, fiecare sferă rigidă nodală ajunge în contact cu şase vecini, dintre care patru în planul orizontal şi doi pe verticală, deci pe prima sferă de coordinaţie cifra de coordinaţie este 6.

Pentru structura hexagonală simplă generată pe baza aranjamentului b, cifra de coordinaţie în prima sferă este 8 deoarece fiecare sferă are 6 vecini în plan orizontal şi doi pe verticală.

În cazul în care peste stratul de bază de tip a se aşează un al doilea strat de acelaşi tip, dar astfel încât sferele din acest strat să ocupe loc deasupra golurilor pătratice şi să se sprijine fiecare pe câte patru sfere din stratul inferior şi se suprapun în continuare straturi pe distanţe de câte o rază de sferă, se obţine un aranjament *cubic compact (sau cub cu feţe centrate)*, aşa ca în Figura 10.14. Stratul al treilea îl repetă pe verticală pe primul, al patrulea pe al doilea ş.a.m.d. În acest aranjament o sferă are patru vecini în planul stratului său, alţi patru vecini în stratul superior şi patru vecini în cel inferior, aşa încât cifra de coordinaţie pe prima sferă este 12.

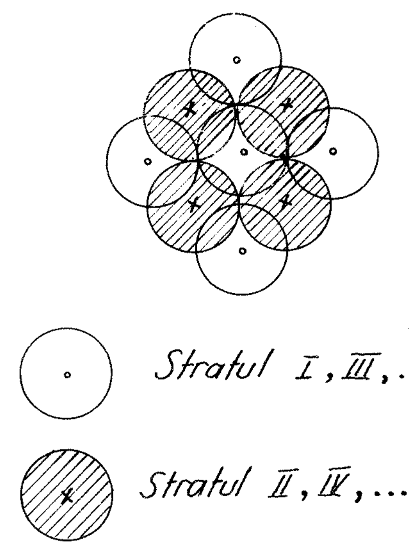


Fig. 10.14

Dacă plecăm de la un aranjament de tip b în primul strat, centrele particulelor fiind marcate cu 1 în Figura 10.15 şi suprapunem peste acesta un strat de acelaşi tip, deplasat astfel încât centrele sferelor din stratul al

doilea să se suprapună în golurile interstiţiale ale căror centre sunt marcate prin cifra 2, iar stratul al treilea îl repetă pe primul, obţinem o structură *hexagonală compactă* (h.c).

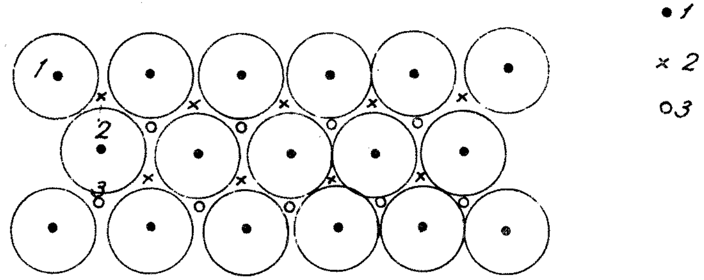
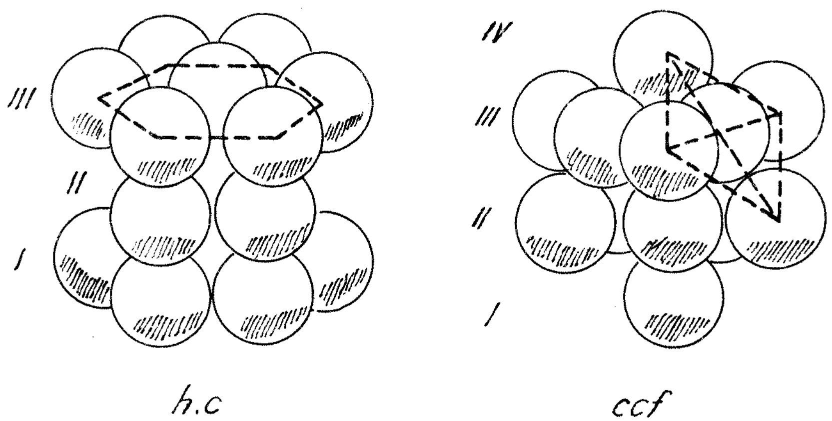


Fig. 10.15

Sferele din două straturi alternative au centrele pe aceeaşi verticală în structura hexagonală compactă, după cum se vede în reprezentarea spaţială din Figura 10.16.a. Celula elementară nu este o celulă Bravais, fiind de forma unei prime hexagonale cu bazele centrate ce conţine în interior trei noduri aşezate pe axe ternare la cota $c_0/2$.



a *b*

Fig. 10.16

Dacă peste primul strat compact de sfere cu centrele marcate prin 1 se aşează al doilea strat cu centrele marcate prin cifra 2 în Figura 10.15 şi în continuare stratul al treilea se aşează astfel încât centrele sferelor din stratul al treilea să fie în punctele 3, se obţine o structură cubică cu feţe centrate (c.c.f), dar în care planul cristalin reprezentat în desen este planul diagonal (111) al cristalului, planul cu cea mai compactă împachetare a

sferelor. Reprezentarea spaţială a acestei structuri c.c.f este ilustrată în Figura 10.16.b, în care s-a reprezentat schematic şi una dintre feţele centrate ale cubului; primul şi al patrulea strat sunt reprezentate printr-o singură particulă. După cum am văzut, aceeaşi structură se poate obţine şi prin suprapunerea de straturi mai puţin compacte, ce conţin goluri pătratice (Fig. 10.14), obţinându-se în acest caz planul (111), diagonal, cu cea mai compactă îngrămădire a particulelor.

În structura h.c. cifra de coordinaţie este 12, fiecare sferă având 6 vecini în planul orizontal şi câte 3 în planul inferior şi în cel superior. Magneziul, zincul, cadmiul, cobaltul, heliul solid cristalizează formând structura h.c. Multe metale trec uşor, la o temperatură adecvată, de la structura c.c.f la h.c., deoarece numărul de coordinaţie este acelaşi şi energia implicată în tranziţie este mică. Există şi alte posibilităţi de suprapunere a straturilor, cu periodicitatea mai mare decât trei.

În tabelul 10.2 se dau câteva exemple privind structura unor metale, indicându-se coeficientul de compactitate şi numărul de coordinaţie.

TABELUL 10.2

Compactitatea reţelelor cristaline

Structura	Coeficient de compactitate	Număr de coordinaţie	Exemple
Hexagonal compact	74,04%	12	Zn, Be, Mg, Cd, Ti, βCo, Rb, Os
Cubic cu feţe centrate (cubic compact)	74,04%	12	Ca, Sr, Al, Th, Fe, αCo, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pb
Cubic centrat (cu volum centrat)	68,1%	8	Li, Na, K, Cs, Cr, Mo, W, U
Cubic simplu	52,3%	6	Po
Cubic de tip diamant	34%	4	C, Si, Ge, Sn

În cazul în care particulele nodale ale cristalului sunt de natură diferită, sferele au diametre diferite şi modelul structurii prin împachetarea compactă a sferelor este mai complicat.

De exemplu, pentru a introduce o sferă în golul dintre sferele nodale ale celulei cubice simple fără a modifica dimensiunile iniţiale ale cubului, deci pentru a obţine un cub centrat intern, este necesar ca sfera centrată să aibă diametrul mai mic decât sferele nodale. Dacă considerăm latura l a celulei cubice egală cu diametrul sferelor din colţurile cubului, diagonala cubului este $\sqrt{3}$ l şi în golul interior va încăpea o sferă cu diametrul de cel

mult 0,73 l. În rețea, sfera cu diametrul 0,73 l va fi într-un cub ce conține în centru o sferă cu diametrul l. Dacă se consideră drept unitate diametrul sferei mici (d = 0,73 l), se va obține pentru muchia celulei cubice formate din sferele mari valoarea limită 1,37 d. Datele experimentale confirmă într-adevăr că pentru celula cubică simplă (cifra de coordinație 8) se menține stabilitatea structurii numai când raportul diametrelor particulelor sferice este cuprins între 0,73 și 1,37.

În cristale există tendința ca particulele să se orienteze una față de cealaltă astfel încât volumul unei celule elementare să fie minim, adică împachetarea să fie cât mai compactă. De exemplu, în cristalele de clorură de sodiu se formează o structură compactă din trei straturi formate din ioni de Cl (sfere albe în Figura 10.17) și ioni de Na (sfere negre), care ocupă compact spațiul. Fiecare atom de Na e înconjurat de 6 atomi de Cl (cifra de coordinație 6 în structura c.v.c).

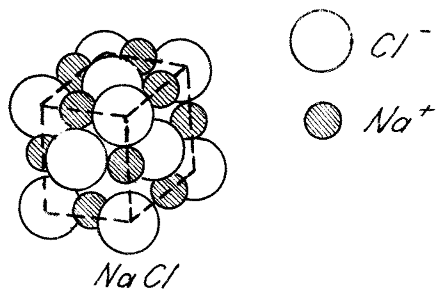


Fig. 10.17

Modelul împachetării compacte a sferelor rigide are semnificație fizică în simetria sferică a norului de electroni din jurul particulelor. Aproximarea unei particule nodale printr-o sferă rigidă este cu atât mai apropiată de realitate cu cât este mai ridicată simetria distribuției de sarcină din jurul ei și aceasta se realizează cu atât mai mult cu cât este mai mare cifra de coordinație. În ipoteza sferelor rigide razele particulelor vor depinde de cifra de coordinație.

Reprezentarea particulelor unui cristal sub formă sferică are semnificație fizică reală în cazul cristalelor ionice și al celor moleculare. O astfel de reprezentare este mai puțin semnificativă în cazul cristalelor covalente (în care atomii sunt foarte apropiați unul de altul, având regiuni în care se mișcă în comun electronii din legăturile homeopolare), precum și în cazul cristalelor metalice (în care electronii de valență formează așa-numitul "gaz" electronic, comun întregii rețele).

10.7. Solide reale. Defecte cristaline

În solidele cristaline reale nu se observă ordinea perfectă și periodicitatea riguroasă a dispunerii atomilor, caracteristică solidului ideal. Modelul solidului ideal, cu geometrie rigidă, bine determinată, reprezintă un model limită al structurilor cristaline reale.

Chiar dacă un monocristal ar avea o structură regulată perfectă, agitația termică conduce la distrugerea periodicității riguroase a rețelei, datorită oscilațiilor particulelor în jurul poziției de echilibru din nodurile rețelei cristaline. Agitația termică fiind dezordonată, la un moment dat atomii nu se găsesc la aceeași distanță față de poziția de echilibru și cum aplitudinea oscilațiilor termice poate atinge câteva procente din distanța interatomică, rezultă o abatere destul de mare față de rețeaua periodică ideală. Această abatere de la periodicitatea perfectă variază cu temperatura.

De aceea, proprietățile fizice și chimice ale solidelor depind într-o măsură mai mare sau mai mică de temperatură. Numai la O K un cristal poate să devină perfect ordonat, particulele sale încetând să oscileze în jurul pozițiilor de echilibru din nodurile rețelei. Starea de echilibru perfect devine posibilă la temperatura O K, dar numai în cazul în care cristalul nu mai are și alte defecte cristaline.

Prin defecte de structură sau defecte cristaline vom înțelege toate abaterile de la structura ideală, dedusă din ipoteze strict geometrice.

Aceste defecte, care nu se reduc odată cu scăderea agitației termice sunt practic inevitabile, ele influențează proprietățile cristalelor.

Defectele de structură (după Kleber) pot fi:

- defecte macroscopice, cu dimensiunile liniare peste 10^{-3}cm, incluzând defecte grosolane ale materialelor, fisuri, incluziuni,
- defecte microscopice (între 10^{-5} și 10^{-3} cm), ce se pot pune în evidență prin microscopie optică obișnuită și
- defecte submicroscopice, cu dimensiuni liniare sub 10^{-5} cm, ce se pot pune în evidență prin ultramicroscopie sau pe cale roentgenografică.

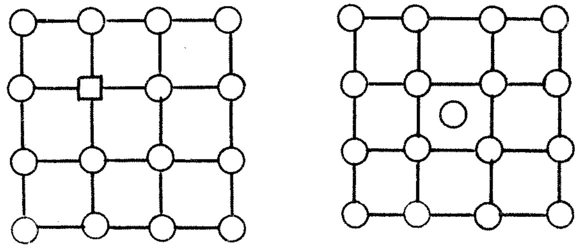
După geometria lor, defectele cristaline se împart în:

- defecte punctiforme sau defecte de structură de dimensiune zero (vacanțe reticulare, atomi în interstiții, atomi în locuri greșite, impurități), reprezentând domenii din monocristal cu defecte de dimensiuni atomice,
- defecte liniare (dislocații sau defecte unidimensionale),
- defecte superficiale (bidimensionale), reprezentând domenii de pe suprafața monocristalelor sau a granulelor cristaline unde structura este defectă, domenii având grosimea de dimensiune atomică,
- defecte de volum (fisuri, incluziuni ale altor faze).

În rețelele cristaline unele particule pot părăsi pozițiile din nodurile rețelei, caracterizate prin valori minime ale energiei potențiale, dând naștere la două tipuri de *defecte punctiforme*: defecte de tip Schottky și defecte de tip Frenkel.

Defectele de tip Schottky sunt constituite din noduri neocupate ale rețelei, numite vacanțe sau goluri. Uneori acestea se marchează grafic prin pătrate așa ca în rețeaua plană din Fig. 10.18.a. Absența atomilor din unele noduri ale rețelei conduce la deplasarea atomilor vecini din poziția lor normală, producând o perturbare pronunțată a structurii regulate a rețelei în vecinătatea unui loc vacant.

Defecte de tip Schottky pot lua naştere de exemplu prin deplasarea unor particule (atomi, ioni, molecule) din poziţiile nodale spre suprafaţa cristalelor, printr-un fenomen de evaporare internă, cu absorbţie de energie termică.



a b

Fig. 10.18

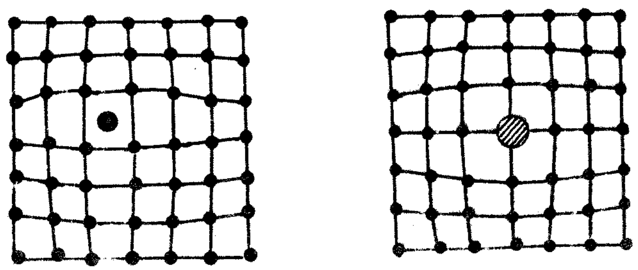
Defectele de tip Frenkel sunt constituite din particule deplasate din poziţiile lor nodale normale în poziţii interstiţiale (Fig. 10.18.b).

În acest fel se pot forma defecte punctiforme pereche "gol-interstiţial", care perturbă regularitatea structurii reţelei. Astfel de defecte se întâlnesc frecvent în cristalele ionice.

Un alt tip de defecte punctiforme prezente în structura cristalelor reale îl constituie impurităţile. Metodele moderne de obţinere a monocristalelor nu permit obţinerea acestora în stare absolut pură; chiar cele mai pure materiale conţin până la 10^{-9} procente de impurităţi, ceea ce corespunde unei concentraţii de aproximativ 10^{17} atomi de impuritate pentru 1 m^3 de material.

Atomii de impuritate pot ocupa poziţii interstiţiale, între atomii cristalului, formând *impurităţi interstiţiale* (Fig. 10.19.a) sau pot să substituie unii atomi din nodurile reţelei cristaline, formând *impurităţi de substituţie* (Fig. 10.19.b).

Datorită naturii fizice diferite şi a diferenţei de dimensiuni a atomilor de impuritate faţă de atomii cristalului respectiv, prezenţa impurităţilor conduce la deformarea reţelei cristaline. Caracteristic pentru defectele punctiforme este faptul că ele distrug doar ordinea locală a cristalelor, neafectând ordinea la distanţă.



a b

Fig. 10.19

Defectele de structură conduc uneori la transformări puternice ale proprietăţilor chimice, optice, electrice, magnetice şi mecanice ale cristalelor. Astfel un monocristal de siliciu perfect pur ar trebui să aibă o rezistivitate calculată de ordinul a 2000 ohm·m, în timp ce, dacă el conţine impurităţi active într-o concentraţie de numai 10^{-9} procente, rezistivitatea devine de câteva unităţi.

Un alt exemplu îl constituie germaniul care se comportă ca un metal atunci când este tehnic pur, având rezistivitatea de acelaşi ordin de mărime ca şi metalele; numai prin utilizarea unor metode foarte perfecţionate de preparare, care permit obţinerea unor probe de Ge cu concentraţii de impurităţi de 10^{-7} - 10^{-8} procente, acesta se comportă ca un semiconductor tipic.

Unele fenomene fizice cum ar fi conductivitatea ionică şi fenomenul de difuzie în solide se pot explica numai dacă se ţine cont de existenţa defectelor de structură. În cazul semiconductorilor, proprietăţile materialului sunt determinate în mare măsură tocmai prin prezenţa impurităţilor şi vacanţelor. Puritatea materialelor prezintă o importanţă deosebită în microelectronică şi în alte ramuri industriale în care se utilizează materiale cristaline în stare ultrapură sau cu puritate controlată. Aceste materiale sunt nu numai foarte greu de produs, dar şi foarte greu de menţinut în această stare.

Printre defectele geometrice de structură cristalină se numără şi defectele liniare sau dislocaţiile.

Dislocaţiile reprezintă perturbaţii ale distribuţiei regulate a planelor cristaline. Dislocaţiile pot fi de două feluri: liniare (sau marginale) şi elicoidale.

O dislocaţie liniară poate fi reprezentată ca fiind produsă prin introducerea unui plan atomic suplimentar într-o porţiune a cristalului (în cea superioară în figura 10.20.a). Acest plan atomic suplimentar - AA', perpendicular pe secţiunea din cristal figurată în desen - produce distorsiuni în reţea, atomii din partea de sus a cristalului fiind comprimaţi, iar cei din partea de jos fiind extinşi. Regiunea de perturbare puternică a regularităţii cristalului nu depăşeşte, în general, câteva distanţe interatomice. Lucrurile se petrec ca şi cum

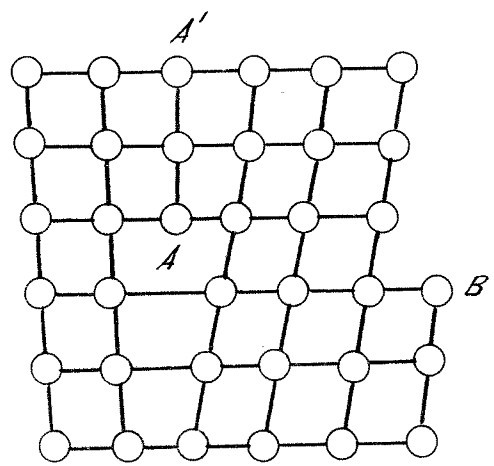


Fig. 10.20 (a)

partea superioară a cristalului, figurată începând de la marginea acestuia în figura 10.20.b, este deplasată spre stânga prin alunecare de-a lungul planului ABCD, partea de jos a cristalului rămânând nedeplasată. Frontiera dintre cele două regiuni se numește dislocație, linia AD fiind linia de dislocație marginală ce se întinde indefinit în planul de alunecare ABCD.

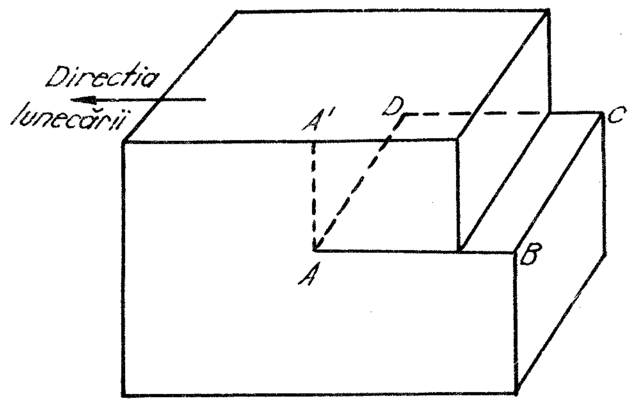


Fig. 10.20 (b)

Dislocația elicoidală se formează ca rezultat al deplasării a două semiplane atomice, unul față de celălalt, cu o perioadă de rețea, începând de la o linie oarecare (AD în figura 10.20). Ne imaginăm producerea acestui tip de dislocație prin secționarea parțială a cristalului din figură prin tăiere în planul ABCD și deplasarea în sus, prin forfecare, a porțiunii din stânga. O dislocație elicoidală poate fi considerată ca fiind o aranjare elicoidală a planelor reticulare, astfel încât planele cristaline se schimbă atunci când înconjurăm complet linia de dislocație AD.

La o dislocație elicoidală linia de dislocație și direcția de lunecare sunt paralele, în timp ce la o dislocație liniară acestea sunt perpendiculare între ele.

Dislocațiile influențează foarte mult proprietățile mecanice ale solidelor, în special plasticitatea.

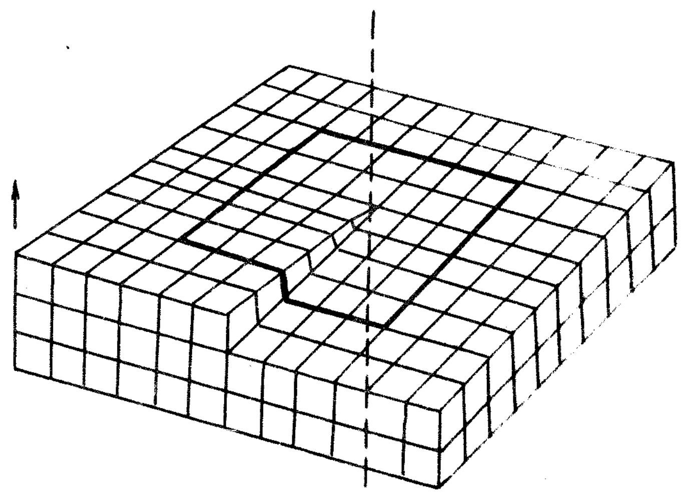


Fig. 10.21

Prezența dislocațiilor conduce la micșorarea rezistenței mecanice a solidelor. De asemenea, formarea dislocațiilor exercită o foarte mare influență în procesul de creștere a cristalelor.

Numărul dislocațiilor este foarte mare chiar în cristalele de bună calitate, putând crește în urma unor solicitări mecanice. Densitatea dislocațiilor, reprezentând numărul liniilor de dislocație care intersectează unitatea de arie dintr-un cristal variază în limite largi: de la 10^2 - 10^3 dislocații/cm^2 în monocristale semiconductoare, la 10^6 dislocații/cm^2 în monocristale metalice, până la 10^{12} dislocații/cm^2 în cristalele metalice puternic deformate.

Densitatea dislocațiilor se pune în evidență experimental prin microscopie electronică, prin reflexia razelor X, dar și prin microscopie optică, după o corodare chimică adecvată a probelor.

Dislocațiile sunt în general distribuite la întâmplare în cristal. Uneori se pot reuni între ele, formând un perete de dislocații. Acesta este un *defect bidimensional*, constituind interfața de separare între două domenii cristaline diferite (sau macle, cristalite) în care rețeaua cristalină diferă ca orientare.

Cristalele reale au o structură "de mozaic", fiind formate din blocuri cu rețele cristaline regulate care sunt numai aproximativ paralele între ele. Dimensiunile blocurilor variază de la 10^{-6} m la 10^{-8} m și unghiurile între ele de la câteva secunde până la zeci de minute. Din cauza orientării diferite a blocurilor adiacente există un strat de tranziție între ele, în care rețeaua își schimbă gradat orientarea. Într-un astfel de strat rețeaua este deformată în comparație cu cea a unui cristal ideal.

Suprafețele care separă două părți ale cristalului cu orientări diferite constituie defecte de suprafață (bidimensionale). Suprafața însăși a cristalului constituie un astfel de defect.

Deformările rețelei cristaline sunt și mai mari în apropierea frontierelor între cristalite (granule sau grăunți cristalini) într-un policristal, întrucât orientarea acestora poate să difere cu zeci de grade.

Frontierele între grăunții cristalini și între blocurile structurii de mozaic poartă un exces de energie liberă ceea ce crește viteza de desfășurare a unor fenomene ca reacțiile chimice, difuzia, transformările polimorfice.

În solide există și defecte tridimensionale, în formă de pori, fisuri, incluziuni ale altor faze cristaline.

Deși numărul defectelor de structură în solide este foarte mare, totuși numărul particulelor așezate corect în rețea între două defecte de structură este cu mult mai mare, ordinea de rază lungă păstrându-se în solidele cristaline, așa după cum indică observațiile experimentale ale structurii cristaline.

10.8 Studiul experimental al structurii cristaline

Structura cristalină a substanţelor se poate cerceta experimental prin:

- analiză structurală cu raze X (prin difracţia razelor X de către cristale),
- difracţia neutronilor (neutronografie),
- difracţia electronilor (electronografie).

Prezentarea detaliată a acestor metode iese din cadrul preocupărilor noastre. Vom indica sumar numai unele elemente privind prima metodă.

Analiza structurală cu raze X

Un cristal se comportă ca o reţea de difracţie tridimensională. Pentru a se produce difracţia este necesar ca lungimea de undă a radiaţiei respective să fie comparabilă cu constanta reţelei de difracţie, adică de acelaşi ordin de mărime cu distanţa interatomică.

Să reprezentăm un cristal prin succesiunea de plane reticulare P_1, P_2, P_3, ... , separate între ele prin distanţa d, aşa ca în figura 10.22.

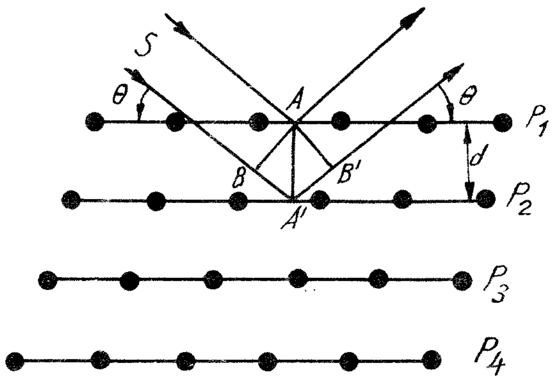


Fig. 10.22

Presupunem că un fascicul incident paralel de raze X cade pe cristal sub un unghi 0 măsurat faţă de planul reticular. Razele incidente SA, SA' sunt difractate pe plane reticulare diferite.

Pentru a obţine un maxim de difracţie este necesar ca diferenţa de drum să fie egală cu un număr întreg n de lungimi de undă λ, adică

(10.7) $$BA' + A'B' = n\lambda$$

şi exprimând diferenţa de drum din condiţii geometrice, $BA' = A'B' = d \sin\theta$, obţinem relaţia

(10.8) $$2d \sin\theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots ,$$

care poartă numele de *legea lui Bragg*.

Interferenţa constructivă a radiaţiei X reflectate de planele reticulare succesive, adică realizarea imaginii ca urmare a difracţiei pe centrii atomici se obţine numai dacă se respectă condiţia (10.8).

Numărul n poartă numele de ordinul reflexiei, iar unghiurile θ pentru care au loc reflexii se numesc unghiuri Bragg.

Planele pe care se realizează reflexia radiaţiei X nu reprezintă planele superficiale ce mărginesc proba cristalină respectivă, deoarece radiaţiile pătrund în interiorul cristalului.

În figura 10.23 este reprezentată o secţiune plană printr-o reţea cubică simplă, în care planele reticulare sunt marcate cu ajutorul indicilor Miller. Se observă că distanţa între două plane paralele tinde să scadă pe măsură ce cresc indicii Miller ai planelor, deci reflexiile cu indice mare se produc pentru lungimi de undă mai mici.

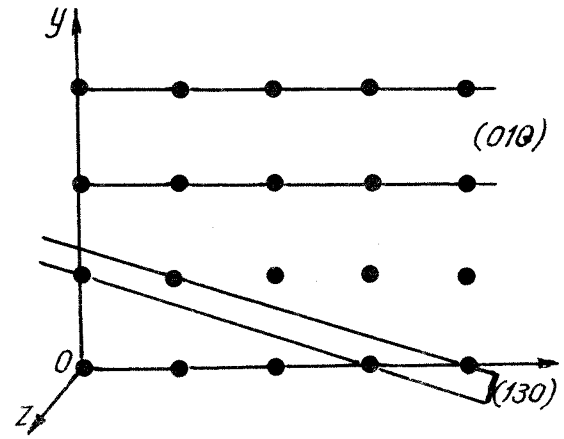


Fig. 10.23

Ţinând cont că distanţele interatomice în cristale sunt de ordinul 10^{-8} cm, rezultă că pentru a fi îndeplinită condiţia Bragg trebuie ca lungimea de undă să îndeplinească condiţia $\lambda \le 2d/n$, adică $\lambda \le 10^{-8}$ cm. De aceea se pot folosi în analiza structurală razele X, electronii şi neutronii de anumite energii.

Razele X pătrund în solide şi sunt împrăştiate de electronii păturilor atomilor conţinuţi în planele cristaline. Din acest motiv se obţin rezultate mai bune când se studiază difracţia de raze X la elementele mai grele, cu electroni mai mulţi. Prin difracţie de raze X se pot determina: tipul structurii cristaline, fazele cristaline, distanţele între planele cristaline, constantele reţelei, mărimea şi orientarea cristalitelor în materiale policristaline, etc.

Pentru studiul experimental al structurii cristaline prin difracţie de raze X se pot folosi mai multe metode: metoda Laue (a cristalului fix), metoda cristalului rotitor, metoda cristalului oscilant şi metoda pulberilor cristaline.

În *metoda Laue*, proba monocristalină este iradiată cu raze X având un spectru continuu. Monocristalul este fixat pe un suport goniometric care permite orientarea lui sub diferite unghiuri faţă de fasciculul incident. Figura de difracţie apare sub forma unor pete (maxime de difracţie) situate pe elipse cu axa mare comună şi se înregistrează pe o placă fotografică. Cristalul selectează şi difractă din spectrul continuu al radiaţiei incidente

numai valorile lui λ pentru care există plane cu distanţa d şi cu unghiul de incidenţă θ satisfăcând condiţia Bragg (10.8). Simetria figurii de difracţie păstrează simetria reţelei.

În *metoda cristalului rotitor* se utilizează o radiaţie X monocromatică ce cade pe un monocristal ce este rotit în jurul unei axe perpendiculare pe fasciculul incident. Camera de difracţie este cilindrică, în figura 10.24.a fiind schiţată o secţiune în cameră într-un plan paralel cu baza cilindrului.

Fasciculul incident de raze X se obţine prin reflexie pe un cristal monocromator (de exemplu din fluorură de calciu) ce selectează un spectru îngust de radiaţii, aproape monocromatic.

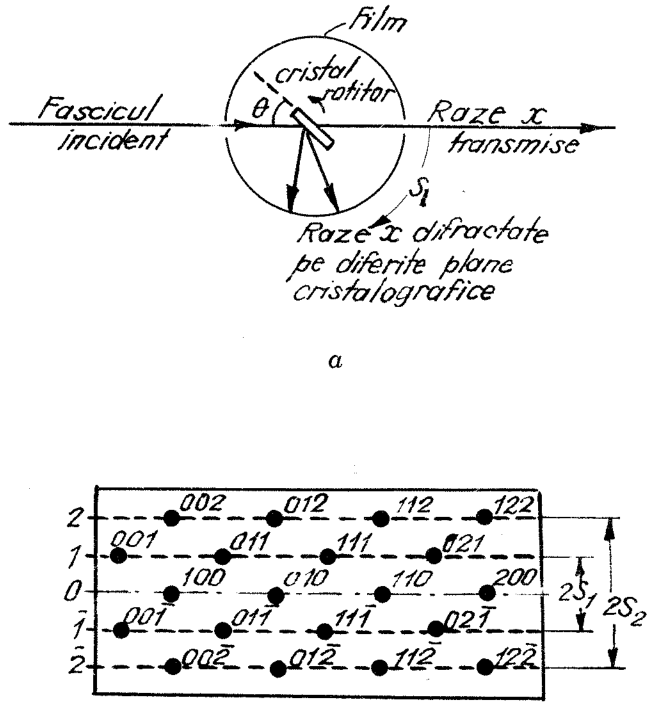


Fig. 10.24

Imaginea de difracţie este înregistrată pe un film aplicat pe pereţii cilindrului. Monocristalul se roteşte şi pe film se înregistrează pete de difracţie corespunzătoare diferitelor unghiuri de rotire (figura 10.24.b).

Variaţia unghiului θ prin rotirea cristalului aduce diferitele plane atomice în poziţia în care se realizează reflexia Bragg. Dacă se cunoaşte lungimea de undă λ a radiaţiei incidente, unghiul de rotaţie şi ordinul n al reflexiei, ce se identifică după intensitatea petei pe difractogramă, din (10.8) se poate determina constanta reţelei cristaline.

Fasciculele difractate ce provin de la planele cristaline paralele cu axa de rotaţie a monocristalului dau imagine în plan orizontal. Pe film vor apărea şi pete de difracţie situate deasupra şi dedesubtul planului orizontal ce provin din reflexiile pe planele cristaline cu o altă orientare.

Metoda cristalului oscilant este o variantă a metodei cristalului rotitor în care cristalul oscilează într-un anumit interval unghiular. Intervalul unghiular fiind limitat se micşorează posibilitatea de suprapunere a unor reflexii.

Metoda pulberilor (Debye-Scherrer) este frecvent utilizată deoarece nu necesită monocristale ci se pot folosi eşantioane sub formă de pulbere fină sau policristale, camera de difracţie având o construcţie asemănătoare celei din metoda cristalului rotitor.

Mersul razelor în metoda pulberilor este prezentat schematic în figura 10.25.a. Radiaţia X monocromatică cade pe o probă în care cristalitele sunt orientate haotic, aşa încât pentru orice unghi de rotire vor exista anumite plane cristalografice ce îndeplinesc condiţia Bragg. Acelaşi plan, caracterizat de anumiţi indici Miller se va găsi într-o mulţime de cristalite situate în jurul razei incidente. Razele difractate vor fi deci situate pe generatoarele unor conuri concentrice cu fasciculul primar şi vor intersecta filmul fixat pe pereţii camerei sub forma unor inele simetrice faţă de pata centrală ce corespunde radiaţiei nedifractate transmise (figura 10.25.b).

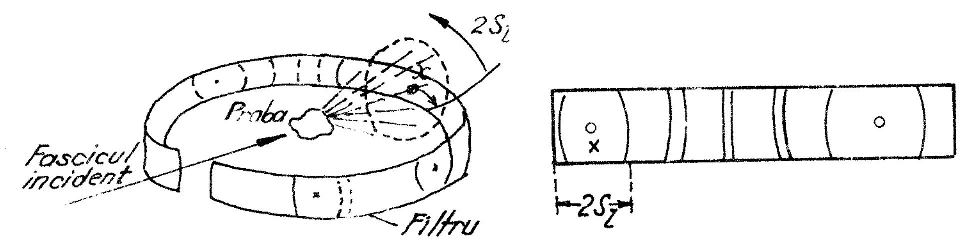


Fig. 10.25

În locul înregistrării fotografice, în difractometrele de raze X se pot folosi contoare Geiger-Müller sau cu scintilaţie. Proba se roteşte odată cu contorul, acţionarea fiind automată. Semnalul dat de contor se înregistrează sub forma unor maxime înguste de difracţie, la anumite unghiuri, ce se pot indexa cu ajutorul tabelelor sau prin utilizarea unui calculator, determinându-se astfel structura probei respective.

În afară de difracţia de raze X, în studiile de structură se utilizează şi difracţia de electroni şi de neutroni. Ca şi în cazul difractogramelor de raze X imaginea obţinută prin difracţia electronilor depinde de gradul de cristalinitate al probei. Pentru monocristale se obţin pete de difracţie distribuite în funcţie de simetria probei, pentru policristale se obţin imagini sub forma unor inele concentrice continue cu diferite intensităţi, iar pentru substanţe amorfe imaginile sunt urme difuze.

Neutronii interacţionează cu nucleele solidului astfel că difracţia de neutroni dă rezultate bune şi în studiul elementelor uşoare sau al celor cu numere atomice apropiate, spre deosebire de difracţia de raze X (prin care se obţin date mai bune pentru elementele grele).

În substanţele magnetice neutronii interacţionează cu momentele magnetice ale particulelor din cristal, aşa încât difracţia de neutroni permite studiul ordinii magnetice.

10.9. Energia de coeziune a solidelor

10.9.1. Semnificaţia fizică a energiei de coeziune (de reţea)

Unele proprietăţi ale solidelor, cum ar fi rezistenţa la comprimare sau la întindere, duritatea, sunt determinate în principal de mărimea forţelor de interacţiune între particulele din nodurile reţelei cristaline, deci de energia lor de coeziune sau de legătură.

Energia de coeziune sau *energia de reţea* (E_r) se defineşte ca energia necesară pentru separarea la infinit a particulelor ce compun un kmol de cristal, la 0K. Ea este egală cu diferenţa dintre energia totală a unui kmol de solid (E_s) şi energia particulelor constituente ale reţelei (E_0) situate la distanţe foarte mari între ele, în stare gazoasă, astfel încât energia de interacţiune între particule să poată fi neglijată ($E_0 = 0$):

(10.9) $$E_r = E_s - E_0 = E_s.$$

Totodată, această energie de reţea este egală cu variaţia de energie internă (la 0K) necesară pentru formarea cristalului din particulele componente, conform schemei simbolice.

$$\text{Solid cristalin} \underset{E_r}{\overset{-E_r}{\rightleftarrows}} \text{Particule componente separate.}$$

Energia de coeziune este negativă ($E_r < 0$), fiind datorată atracţiei particulelor între ele.

La o anumită temperatură T trebuie să se ţină cont şi de energia cinetică legată de încălzirea sistemului de particule. Dacă temperatura este suficient de coborâtă se poate neglija energia cinetică a particulelor în raport cu cea potenţială. Valoarea temperaturii sub care se poate face această aproximaţie este diferită de la o substanţă la alta.

Rezultă că există două posibilităţi de calcul a energiei de coeziune: prima se bazează pe calculul potenţialului de interacţiune între particule, iar cea de a doua pe calculul termodinamic ce ţine cont de efectele termice

ce au loc la formarea sau la disocierea compusului respectiv (sublimare, vaporizare).

Există de asemenea şi posibilitatea de evaluare a energiei de coeziune din date experimentale referitoare la un anumit compus chimic. Experimental, E_r se poate estima fie din căldura de sublimare fie din datele privind modulul de compresibilitate în volum al solidului respectiv.

Vom indica sumar în cele ce urmează cum se poate evalua experimental energia de coeziune şi calculul acesteia în cazul unor cristale de diferite tipuri, urmărind concordanţa acestor două categorii de date.

10.9.2. Energia de coeziune şi căldura de sublimare

Energia de coeziune sau energia de legătură între particulele reţelei cristaline poate fi aproximată cu energia necesară pentru ruperea acestor legături, deci cu căldura latentă de sublimare a solidului sau cu căldura de disociere a compusului respectiv.

În cazul cristalelor cu reţele moleculare sau atomice, particulele componente sunt molecule sau atomi, iar starea de referinţă constituită din particulele separate la infinit (conform relaţiei 10.9) corespunde vaporilor moleculari sau atomici. Energia de coeziune este în acest caz egală cu căldura de sublimare, considerând valoarea ei maximă, măsurată la temperaturi joase (λ_0)

(10.10) $$E_r = \lambda_0.$$

Dacă nu se poate determina experimental direct căldura de sublimare (λ_{subl}), se utilizează căldura latentă de vaporizare (λ_{vap}) şi cea de topire (λ_{top}), ţinând cont că în condiţii izobare acestea se compun aditiv

$$\lambda_{subl} = \lambda_{top} + \lambda_{vap},$$

deoarece efectele termice izobare nu depind de drumul urmat de sistemul termodinamic între starea iniţială (solid) şi cea finală (gaz).

În cazul cristalelor ionice, pentru calculul energiei de reţea se consideră drept stare finală starea ipotetică a unui gaz rarefiat ionizat, conţinând ioni pozitivi şi negativi izolaţi şi se pot calcula căldurile de formare a compuşilor chimici, corespunzător unor condiţii normale de presiune şi temperatură. De exemplu, componenţii reacţiei termochimice de formare a clorurii de sodiu sunt sodiul metalic şi clorul molecular:

(10.11) $$Na_{met} + \frac{1}{2}(Cl_{2\,gaz}) = NaCl_{crist} + Q,$$

Q fiind căldura de formare a cristalului NaCl.

Energia de coeziune a cristalelor ionice diferă de căldura de formare a cristalului ($E_r \neq Q$), dar poate fi evaluată din Q.

În cazul moleculelor biatomice homeopolare (covalente), energia de coeziune este egală cu energia de disociere a moleculei raportată la 0 K şi se poate determina din date spectroscopice şi termochimice. La evaluarea energiilor de reţea ale moleculelor mai complicate se consideră aditive energiile legăturilor şi se neglijează interacţiunile între ele.

Din energia de coeziune se poate estima şi energia de legătură între două particule, ε, ce intervine în expresia potenţialelor empiricie de interacţiune (v. § 9.1.3.). Utilizând relaţia (10.10) se poate stabili o legătură directă între căldura latentă molară de sublimare şi ε:

(10.12) $$\lambda_0 = \varepsilon \cdot \mathcal{N}$$

unde $\mathcal{N}$ reprezintă numărul perechilor de particule ce interacţionează în solidul respectiv.

Dacă energia potenţială de interacţiune scade destul de repede cu distanţa între particule, aşa cum indică de exemplu curba din figura 9.2, putem considera că interacţiunile se manifestă numai între primii vecini, al căror număr z este dat de numărul de coordinaţie pentru structura respectivă (pentru o structură cu împachetare densă $z = 12$ pentru celelalte structuri z este mai mic; $z = 10$ sau 6).

Într-o structură cristalină cu numărul de coordinaţie z, formată dintr-un ansamblu de N atomi există $\frac{1}{2} z \cdot N$ perechi de atomi vecini (factorul 1/2 apare pentru a evita numărarea de două ori a fiecărei perechi de atomi). Deci

(10.13) $$\lambda_0 = \frac{1}{2} z \cdot N \cdot \varepsilon .$$

Cunoscând pe λ_0 din determinări experimentale, putem calcula în primă aproximaţie valoarea lui ε.

10.9.3 Energia de coeziune şi modulul de compresibilitate

Prin definiţie modulul de compresibilitate în volum, K, este

(10.14) $$K = -V \frac{dP}{dV}$$

în care P este presiunea şi V – volumul solidului. Mărimea inversă $1/K = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dP}$ se numeşte coeficient de compresibilitate.

În condiţii adiabatice, din principiul întâi al termodinamicii rezultă că

(10.15) $$dU = -PdV \quad \text{şi} \quad P = -\frac{dU}{dV}.$$

La temperaturi joase, condiţie pe care ne-am impus-o pentru calculul energiei de reţea, diferenţa între K_{adiab} şi $K_{izoterm}$ nu este însemnată, aşa încât

nu vom face distincţie între aceste două mărimi, operând numai cu modulul de compresibilitate în volum, K. Ţinând cont de (10.15) expresia lui K devine:

(10.16) $$K = V \frac{d^2U}{dV^2}.$$

Energia internă U poate fi exprimată în funcţie de distanţa r între particulele constituente ale solidului, aşa încât

(10.17) $$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dr} \cdot \frac{dr}{dV} \quad \text{şi}$$

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d}{dV}\left(\frac{dU}{dr} \cdot \frac{dr}{dV}\right) = \frac{d^2U}{dr^2}\left(\frac{dr}{dV}\right)^2 + \frac{dU}{dr} \cdot \frac{d^2r}{dV^2}.$$

Dacă N este numărul de particule din cristalul de volum V şi dacă diametrul atomului (aproximat printr-un cub cu latura r) este considerat egal cu distanţa interatomică r, atunci $V = Nr^3$ şi

(10.18) $$\frac{dV}{dr} = 3Nr^2 .$$

Ţinând cont numai de interacţiunile între vecinii cei mai apropiaţi şi considerând că deformarea solidului este mică, putem aproxima $r = r_0$, unde r_0 este distanţa dintre atomi în echilibru static, pentru care energia potenţială este minimă, deci $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$. În aceste condiţii termenul al doilea din expresia (10.17) este zero şi avem:

(10.19) $$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{r=r_0} = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} \cdot \frac{1}{9N^2 r_0^4}$$

şi $$K = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} \cdot \frac{1}{9Nr_0}.$$

Pentru a calcula energia de reţea e necesar să calculăm energia internă a corpului, corelând-o cu energia potenţială a unei perechi de atomi. Presupunem că temperatura cristalului este suficient de coborâtă şi astfel se poate neglija energia cinetică în raport cu energia potenţială a particulelor din nodurile reţelei, $\mathcal{V}(r)$.

Dacă un atom din cristal are z vecini de prim ordin energia potenţială a cristalului (egală cu E_r) este

(10.20) $$U = \frac{1}{2} z N \cdot \mathcal{V}(r)$$

şi ca urmare modulul de compresibilitate în volum capătă expresia

(10.21) $$K = \frac{1}{2} z N \left(\frac{d^2\mathcal{V}(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0} \cdot \frac{1}{9Nr_0}$$

Această expresie este valabilă indiferent de forma pe care o are potenţialul de interacţiune $\mathbb{V}(r)$.

Determinând experimental K şi cunoscând distanţele interatomice şi forma lui $\mathbb{V}(r)$ din datele asupra fazei gazoase, se poate estima mărimea energiei de reţea, care este diferită de la un tip de cristal la altul. Ca urmare trebuie să discutăm separat unele situaţii tipice.

10.9.4 Calculul energiei de reţea a cristalelor moleculare

Cristalele moleculare pot avea baza formată din molecule monoatomice, proprii gazelor inerte, sau din molecule biatomice - ca H_2, O_2, HCl ori din molecule organice. Aceste molecule, distribuite în nodurile unor reţele cristaline cu împachetare densă, au configuraţii electronice stabile şi de aceea coeziunea lor în solid se realizează doar prin interacţiuni slabe de tip Van der Waals. O caracteristică esenţială a cristalelor moleculare este împachetarea densă; de exemplu, gazele inerte cristalizează în sistemul cubic centrat pe feţe, hidrogenul molecular în reţea hexagonală compactă.

Cristalele moleculare au temperaturi de topire şi de fierbere coborâte, ceea ce arată că energiile de legătură dintre particule au valori mici (2 - 12,5 kJ/mol). În Tabelul 10.3 sunt prezentate unele caracteristici ale unor cristale moleculare, în stare solidă, la temperaturi apropiate de 0 K şi la presiuni mici ($P \to 0$).

TABELUL 10.3

Cristalul	Distanţa între vecinii cei mai apropiaţi (Å)	Temperatura de topire (K)	Valoarea experimentală a energiei de coeziune (kJ/mol)	Căldura de sublimare
Ar	3,96	84	7,74	8,84

Să calculăm energia de reţea pentru *cristale cubice cu feţe centrate*, care reprezintă formele de cristalizare ale gazelor inerte şi ale unor molecule simetrice (ca de exemplu cele de tipul CR_4, unde R = H, Cl, CH_3). Într-o astfel de reţea fiecare particulă (din vârful cubului, de exemplu) este înconjurată de 12 particule imediat vecine (pe centrele feţelor). În figura 10.26 sunt reprezentate primele trei distanţe r_1, r_2, r_3 dintre particulele unei reţele c.f.c. Rezultă, din considerente geometrice, că $r_1 = 1 \cdot r_1$, $r_2 = \sqrt{2} \cdot r_1$, $r_3 = \sqrt{3} \cdot r_1 \ldots r_n = \sqrt{n} \cdot r_1$.

Particulele se dispun în reţea astfel încât în jurul unei particule date se găsesc z_1 particule la distanţa r_1, z_2 la distanţa r_2, z_3 la distanţa r ş.a.m.d. Deoarece legăturile dintre ele sunt de tip Van der Waals, pentru calculul

energiei de coeziune se poate utiliza un potenţial Lennard-Jones. (9.11). Astfel, energia de interacţiune dintre o particulă de referinţă şi celelalte particule din reţea este

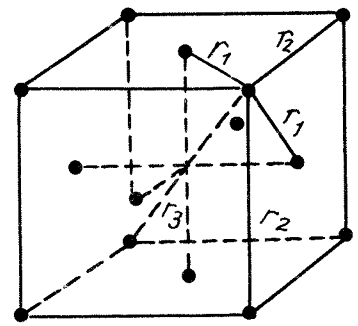


Fig. 10.26

$$(10.22)\quad \mathbb{V}_{1\infty} = \sum_i z_i \frac{A}{r_i^m} - \sum_i z_i \frac{B}{r_i^n}, \quad i = 1, 2, 3, \ldots$$

Energia totală de interacţiune pentru un kmol se obţine prin înmulţire cu numărul de perechi de atomi ($N_A/2$):

$$(10.23)\qquad U = \frac{N_A}{2}\left(\sum_i z_i \frac{A}{r_i^m} - \sum_i z_i \frac{B}{r_i^n}\right)$$

şi reprezintă energia care se degajă pentru formarea unui kmol de solid din particulele componente separate iniţial la infinit. Deci, conform definiţiei (10.9) energia de reţea este

$$(10.24)\qquad E_r = \frac{N_A}{2}\left(\sum_i z_i \frac{B}{r_i^n} - \sum_i z_i \frac{A}{r_i^m}\right).$$

Explicitând sumele din paranteză pentru o reţea c.f.c (cu z_1 = 12, z_2 = 6, z_3 = 24), obţinem

$$(10.25)\qquad E_r = \frac{N_A}{2}\left\{B\left[\frac{12}{(r_1\sqrt{1})^n} + \frac{6}{(r_1\sqrt{2})^n} + \frac{24}{(r_1\sqrt{3})^n} + \ldots\right] - A\left[\frac{12}{(r_1\sqrt{1})^m} + \frac{6}{(r_1\sqrt{2})^m} + \frac{24}{(r_1\sqrt{3})^m} + \ldots\right]\right\}$$

Notăm

$$(10.26)\qquad C_n = 12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^n} + \frac{24}{(\sqrt{3})^n} + \ldots,\quad C_m = 12 + \frac{6}{(\sqrt{2})^m} + \frac{24}{(\sqrt{3})^m} + \ldots$$

şi rezultă

$$(10.27)\qquad E_r = \frac{N_A}{2}\left(\frac{C_n B}{r_1^n} - \frac{C_m A}{r_1^m}\right)$$

Constantele C_n, calculate pentru diferite valori ale lui n, se găsesc în tabele. Astfel: C_6 = 14,454 (pentru n = 6), C_8 = 12,802, C_{10} = 12,311, C_{12} = 12,131. Seriile C_n sunt rapid convergente şi pentru $n \to \infty$, C_∞ = 12,000.

În cazul cristalelor moleculare cu reţea c.f.c, ţinând cont că interacţiunile între particule sunt de tip Van der Waals, vom utiliza n = 6 şi m = 12, aşa încât:

$$(10.28)\qquad E_r = \frac{N_A}{2}\left(\frac{14,454}{r_1^6} \cdot B - \frac{12,131}{r_1^{12}} A\right)$$

Dacă se calculează în acelaşi mod energia de coeziune pentru cristale cu reţea hexagonală compactă, se obţine aceeaşi formă generală (10.27) pentru E_r, cu constantele C_6 = 14,455 şi C_{12} = 12,132. Pentru a determina constantele A şi B ţinem cont că distanţa $r = r_1 = r_0$ corespunde unui extremum al energiei de interacţiune între particule, fiind o distanţă la care se realizează stabilitatea maximă a reţelei, adică $(dE_r/dr)_{r=r_0} = 0$; se utilizează în calcule şi alte mărimi moleculare.

Evaluarea energiei de coeziune în acest mod nu diferă prea mult de rezultatele obţinute în modelul simplificat în care se iau în consideraţie numai interacţiunile între vecinii cei mai apropiaţi din cristalul c.f.c (z=12), presupunând că atomii se află în stare de echilibru la distanţa r_0. Utilizând forma empirică (9.20) a potenţialului Lennard-Jones, obţinem energia de reţea la temperaturi joase

$$(10.29) \qquad E_r = \frac{N_A}{2} \cdot z \cdot \varepsilon \left[2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \right],$$

în care (-ε) este adâncimea gropii de potenţial.

O valoare aproximativă a lui r_0 se poate obţine din expresia $r_0^3 = V_\mu/N_A$, în care volumul molar este dat de $V_\mu = \mu/\rho$, masa molară μ şi densitatea ρ fiind caracteristici cunoscute. Estimarea valorii lui r_0 se poate face şi prin studiul fenomenelor de transport în gaze, din care se determină valoarea secţiunii efective de ciocnire $\sigma = \pi(2r_0)^2$.

Valoarea energiei de legătură între doi atomi (-ε) se poate evalua prin măsurarea corecţiei *a* din ecuaţia Van der Waals.

În sistemul c.f.c., presupunând că atomii se află în stare de echilibru ($r = r_0$), când energia de interacţiune a unei perechi de atomi este (-ε), obţinem energia de coeziune

$$(10.30) \qquad E_r(r_0) = \frac{1}{2} \cdot 12 \cdot N_A(-\varepsilon)$$

în destul de bună concordanţă cu rezultatul prezentat anterior (rel. 10.13) pentru căldura latentă molară de sublimare.

Pentru un mol de argon $N = N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}, iar $\varepsilon = 167 \cdot 10^{-23}$ J, de unde rezultă că $E_r(r_0) \approx 6$ kJ/mol, valoare apropiată de valoarea experimentală de 8 kJ/mol rezultată din căldura latentă de sublimare (tabelul 10.1). Având în vedere aproximaţiile ce s-au făcut pe parcurs, concordanţa calitativă este bună, ordinul de mărime fiind acelaşi.

Pe baza aceloraşi date, utilizând un potenţial de interacţiune de formă cunoscută, putem calcula şi modulul de compresibilitate în volum. Compararea rezultatului calculat în acest mod cu datele experimentale poate constitui o altă verificare a teoriei.

Astfel, interacţiunile într-un cristal molecular sunt exprimate prin potenţialul Lennard-Jones (9.20):

$$(10.31) \qquad V(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right] = \varepsilon r_0^6\left(\frac{r_0^6}{r^{12}} - 2 \cdot \frac{1}{r^6}\right).$$

Pentru a calcula valoarea lui K trebuie să calculăm derivata de ordinul al doilea a funcţiei V(r) (vezi 10.21)

$$\frac{dV(r)}{dr} = \varepsilon r_0^6\left(-12\frac{r_0^6}{r^{13}} + 12 \cdot \frac{1}{r^7}\right)$$

$$\frac{d^2V(r)}{dr^2} = 12\varepsilon r_0^6\left(13\frac{r_0^6}{r^{14}} - 7 \cdot \frac{1}{r^8}\right)$$

şi când $r = r_0$

$$(10.32) \qquad \left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0} = 12\varepsilon\left(13\frac{r_0^{12}}{r_0^{14}} - 7 \cdot \frac{r_0^6}{r_0^8}\right) = \frac{72}{r_0^2}\varepsilon.$$

Deci modulul de compresibilitate în volum este

$$(10.33) \qquad K = \frac{1}{2} z \cdot N \cdot \frac{1}{9Nr_0} \cdot \frac{72}{r_0^2} \cdot \varepsilon = \frac{4z\varepsilon}{r_0^3}.$$

Să ne referim din nou la cazul argonului, pentru care cunoaştem deja unele date: z = 12, $\varepsilon = 167 \cdot 10^{-23}$ J şi parametrul celulei cubice $l = 5{,}31 \cdot 10^{-10}$ m. Volumul ce revine unui atom în reţeaua c.f.c. este $r_0^3 = l^3/4$ (conform § 10.2, fiecare vârf al celulei elementare contribuie cu 1/8 atom şi cei 6 atomi din centrele feţelor cubului contribuie cu 1/2 atom, deci celula elementară conţine $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ atomi) şi $r_0^3 = (5{,}31 \cdot 10^{-10})^3$ m^3 = $= 1{,}49 \cdot 10^{-28}$ m^3. Din relaţia (10.26) se calculează modulul de compresibilitate $K = 0{,}53 \cdot 10^9$ J/m^3, în concordanţă cu valoarea experimentală $K = 0{,}6 \cdot 10^9$ N/m^2 = $0{,}6 \cdot 10^9$ J/m^3.

O tratare mai riguroasă se face aducând şi corecţiile datorită efectelor cuantice; se obţin rezultate teoretice în bună concordanţă cu datele experimentale pentru Ne, Ar, Kr şi Xe în stare solidă.

10.9.5 Energia de reţea a cristalelor ionice

Cristalele ionice sunt formate din ioni pozitivi şi negativi alternând în reţeaua spaţială şi legaţi între ei prin forţe electrostatice (legături heteropolare). Ca exemple tipice de substanţe ce formează cristalele ionice sunt: halogenurile metalelor alcaline (Na Cl, Cs Cl, Li F, etc.), unii oxizi metalici, sulfurile, carburile ş.a.

Energia de coeziune a acestor cristale este de ordinul 10^5 - 10^6 J/mol, iar temperatura lor de topire este ridicată.

Pentru evaluarea energiei de coeziune a cristalelor ionice nu putem utiliza potenţialul de interacţiune folosit în cazul cristalelor moleculare,

deoarece în cristalele ionice sunt preponderente forţele de natură electrostatică.

Energia de interacţiune atractivă a doi ioni separaţi prin distanţa r este

(10.34) $$V_a = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

unde q este sarcina ionilor; dependenţa $V_a = f(r)$ este reprezentată prin curba 1 din figura 10.27. Forţa de atracţie tinde să apropie cât mai mult ionii între ei, dar la distanţe mici cresc forţele de repulsie dintre păturile electronice interne ale ionilor. Energia de repulsie, reprezentată prin curba 2 din figura 10.27 depinde de distanţa dintre ioni după o lege de forma

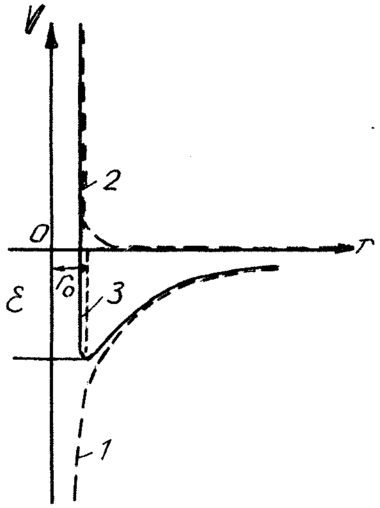


Fig. 10.27

(10.35) $$V_r = \frac{A}{r^p},$$

A şi p fiind constante, p = 9 - 12.

Energia rezultantă de interacţiune a doi ioni,

(10.36) $$V(r) = \frac{A}{r^p} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

este reprezentată în figură prin curba 3, care are un minim la $r = r_0$; adâncimea acestui minim determină energia de legătură ε.

Din analiza dependenţei energiei potenţiale de distanţă, observăm că termenul repulsiv variază invers proporţional cu r^p (p = 9 - 12), deci acţionează la distanţe foarte mici, în timp ce termenul coulombian, ce depinde invers proporţional de r, acţionează şi la distanţe relativ mari. În aceste condiţii trebuie să se ia în considerare atât interacţiunile între vecinii de prim ordin cât şi cele cu vecinii de ordin superior. Pentru potenţialul de interacţiune, în cazul ionilor monovalenţi se va utiliza expresia

(10.36) $$V(r) = \frac{A}{r^p} \pm \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

în care semnul (+) corespunde interacţiunii a doi ioni de acelaşi semn, iar semnul (-) corespunde interacţiunii ionilor de semne contrare.

Să calculăm mai întâi energia de interacţiune coulombiană pentru un şir liniar de ioni, fiecare având sarcina electrică *e*, ionii vecini fiind de semne contrare (fig.10.28). Energia de interacţiune electrostatică a unui ion cu cei doi vecini ai lui (care au sarcini de semn contrar cu sarcina ionului considerat) este

$$V'_{el} = -2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

r fiind distanţa între cei doi ioni vecini de ordinul I.

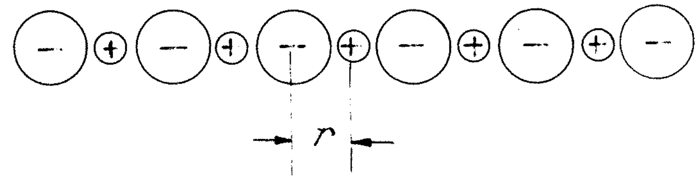


Fig. 10.28

Energia de interacţiune cu cei doi vecini de ordinul II, care au sarcini de acelaşi semn cu ionul considerat şi se află la distanţa 2r faţă de acesta, are expresia

$$V''_{el} = +2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 2r}$$

Energia de interacţiune cu vecinii de ordinul III, aflaţi la distanţa 3r faţă de ionul considerat este

$$V'''_{el} = -2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 3r}$$

şi aşa mai departe, până la distanţa la care acţionează forţele electrostatice. Ca urmare, energia potenţială a unui singur ion într-un şir liniar infinit de ioni este dată de expresia

(10.37) $$V_{1\,el} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left[2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right)\right].$$

Seria din paranteză este convergentă, dar suma acesteia poartă numele de *constanta lui Madelung*.

Relaţia (10.31) se poate pune deci sub forma

(10.38) $$V_{1\,el} = -\frac{e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

în care prin α s-a notat constanta lui Madelung. Pentru şirul liniar infinit de atomi, α se poate calcula cu ajutorul relaţiei $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots$, încât $\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right) = \ln(1+1) = \ln 2 = 0,69$. Constanta lui Madelung pentru un şir liniar de atomi este deci: α = 2 ln2 = 1,38. Dacă se calculează constanta lui Madelung pentru reţeaua spaţială a clorurii de sodiu se obţine α = 1,75, valoare ce nu diferă prea mult de 1,38; pentru clorura de cesiu (Cs Cl) α = 1,76, iar pentru sulfura de zinc (Zn S, cubică) α = 1,6. Putem trage concluzia că valoarea constantei lui Madelung pentru reţele simple cu ioni pozitivi şi negativi dispuşi succesiv este de ordinul unităţii. Acest fapt se explică prin aceea că efectul unui ion pozitiv este compensat parţial de

efectul ionului negativ următor şi compensarea este aproape completă dacă distanţa faţă de ionul central luat în considerare este destul de mare. În consecinţă, cu toate că interacţiunile se exercită la distanţă, putem considera că termenul coulombian al energiei potenţiale a unui ion într-o reţea este dat, în primă aproximaţie, de energia de interacţiune cu primii atomi vecini, înmulţită cu constanta lui Madelung (relaţia 10.38).

Pentru a calcula energia de interacţiune electrostatică a unui mol de compus ionic, E_{el}, trebuie să avem în vedere că un mol de compus ionic conţine N_A perechi de ioni (N_A ioni pozitivi şi N_A ioni negativi). Deci

(10.39) $$E_{el} = -\frac{N_A e^2 \alpha}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

unde r este distanţa între ionii vecini de ordinul I.

Energia potenţială totală de interacţiune se obţine aşa ca în relaţia (10.37), în care se ţine cont şi de repulsia dintre păturile electronice interne ale ionilor:

(10.40) $$U(r) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\alpha + \frac{\lambda}{r^p}.$$

La temperaturi joase şi în absenţa unor forţe exterioare ionii se află în poziţii de echilibru şi $r = r_0$.

De exemplu, pentru Cl Na, distanţa interatomică este $r_0 = 2{,}8 \cdot 10^{-10}$ m (determinată cu ajutorul razelor X) şi dacă neglijăm termenul repulsiv din (10.40) rezultă

(10.41) $$U(r_0) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\cdot\alpha = -\frac{6,023\cdot 10^{23}\cdot 1,75\cdot(1,6)^2\cdot 10^{-38}}{\frac{1}{9\cdot 10^9}\cdot 2,8\cdot 10^{-10}} =$$
$$= -867\cdot 10^3 \text{ J/mol}.$$

Valoarea determinată experimental a energiei de coeziune în cazul clorurii de sodiu este 765 kJ/mol, dar având în vedere că în evaluarea teoretică s-a neglijat termenul repulsiv, ce trebuia scăzut din valoarea lui $V(r_0)$, concordanţa rezultatului teoretic cu datele experimentale este satisfăcătoare. Calculul riguros al energiei de coeziune elimină această diferenţă de ~13%, conducând la o concordanţă bună cu datele experimentale.

Modulul de compresibilitate în volum pentru cristale ionice se calculează plecând de la expresia lui K dată de relaţiile (10.16) şi (10.17), urmărind să calculăm $(d^2U/dr^2)_{r=r_0}$. De această dată nu mai putem neglija termenul repulsiv din potenţialul de interacţiune (10.40), deoarece acesta este esenţial în determinarea rezistenţei la compresiune a cristalului.

Pentru a determina constanta λ din relaţia (10.40), se ţine seama de faptul că distanţa r_0 este o distanţă de stabilitate maximă a reţelei, aşa încât

(10.42) $$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{N_A\cdot e^2\cdot\alpha}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r_0^2} - \frac{\lambda\cdot p}{r_0^{p+1}} = 0$$

de unde rezultă

(10.43) $$\lambda = \frac{N_A\cdot\alpha\cdot e^2}{4\pi\varepsilon_0 p}\cdot r^{p-1}.$$

Calculăm şi derivata de ordinul doi în raport cu r a potenţialului de interacţiune

(10.44) $$\frac{d^2U}{dr^2} = -\frac{N_A\cdot e^2\cdot\alpha}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{2}{r^3} + \frac{p(p+1)\lambda}{r^{p+2}}$$

şi utilizând λ dat de (10.37) obţinem

(10.45) $$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} = \frac{N_A\cdot e^2\cdot\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3}(p-1).$$

Volumul ocupat de N_A perechi de ioni pozitivi şi negativi dintr-un cristal ionic este $V = 2N_A\cdot r_0^3$, iar $(dV/dr)_{r=r_0} = 6N_A\cdot r_0^3$.

Cu aceleaşi ipoteze simplificatoare ca şi cele folosite la deducerea relaţiei (10.19), se poate exprima modulul de compresibilitate în cazul cristalelor ionice:

(10.46) $$K = V\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{r=r_0} = 2N_A r_0^3\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}\cdot\left(\frac{dV}{dr}\right)^2 = \frac{1}{18N_A r_0}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0},$$

de unde, ţinând cont de (10.39) rezultă

(10.47) $$K = \frac{e^2\cdot\alpha(p-1)}{4\pi\varepsilon_0\cdot 18 r_0^4}.$$

Această relaţie exprimă o legătură între exponentul p ce determină interacţiunea de repulsie din potenţialul de interacţiune (10.40) şi modulul de compresibilitate K. Deci, din datele asupra compresibilităţii se poate calcula exponentul de repulsie din potenţialul de interacţiune. Astfel, cu datele cunoscute pentru clorura de sodiu, folosind $K = 3\cdot 10^{10}$ N/m² şi $r_0 = 2{,}8$ Å, determinate experimental, se obţine

(10.48) $$p = 1 + \frac{4\pi\varepsilon_0\cdot 18 r_0^4\cdot K}{e^2\cdot\alpha} = 9,4.$$

Acum se poate calcula mai exact energia de coeziune, ţinând cont şi de contribuţia termenului repulsiv λ/r^p cu p = 9,4, din relaţiile (10.40) şi (10.43):

(10.49) $$U(r_0) = -\frac{N_A\cdot e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{r^{p-1}}{r^p}\frac{N_A\cdot e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 p} = -\frac{N_A\cdot e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1-\frac{1}{p}\right)$$

Pentru Cl Na:

(10.50) $$E_r(r_0) = -\frac{N_A e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1-\frac{1}{9,4}\right) = 771,6 \text{ kJ/mol},$$

ceea ce concordă bine cu valoarea experimentală de 765 kJ/mol.

10.9.6. Energia de reţea a cristalelor covalente

Legătura covalentă (homeopolară sau prin perechi de electroni) este întâlnită în molecule ca H_2, O_2, N_2, în moleculele unor substanţe organice, precum şi în cristalele atomice de tipul diamantului (C, Ge, Si, Te, etc.).

Legătura covalentă se formează între atomi de acelaşi fel, neutri, care nu pot forma ioni cu sarcini opuse prin schimbarea distribuţiei electronilor de valenţă, aşa ca în cazul cristalelor ionice. Ea este comparabilă ca intensitate cu legătura ionică, dar mult mai puternică decât legătura Van der Waals; pentru compuşii covalenţi rolul forţelor Van der Waals este acela al unei mici corecţii la legătura principală covalentă.

De obicei, legătura covalentă se realizează printr-o pereche de electroni, câte unul de la fiecare atom ce participă la legătură. Să exemplificăm natura acestei legături folosind ca model molecula de hidrogen. În figura 10.29.a se reprezintă schematic atomii A şi B, formaţi fiecare din nucleele a şi b şi, respectiv, din electronii 1 şi 2. Sunt notate cu: r_{a1}, r_{b2} - distanţele electronilor faţă de nucleul propriu, r - distanţa între nuclee, r_{12} - distanţa între electroni, r_{a2} - distanţa dintre electronul 2 şi nucleul a şi r_{b1} - distanţa dintre electronul 1 şi nucleul b. Dacă cei doi atomi de hidrogen sunt la distanţă mare unul de altul, ei pot fi priviţi ca atomi izolaţi, deoarece densitatea norului electronic ce descrie starea electronului într-un atom scade foarte rapid pe măsură ce creşte distanţa faţă de nucleu şi devin foarte mici probabilităţile de a găsi electronul 1 în apropierea nucleului b şi electronul 2 în apropierea nucleului a. Această situaţie este ilustrată calitativ în figura 10.29.b, în care se reprezintă distribuţia densităţii electronice în atomii de H izolaţi, în funcţie de distanţa dintre ei (ψ este funcţia de undă asociată electronului iar $|\psi|^2 \cdot dr$ reprezintă probabilitatea de a găsi particula respectivă în intervalul de distanţe r, r + dr sau distribuţia densităţii electronice, aşa după cum se arată în mecanica cuantică).

Când atomii se apropie unul de altul, probabilitatea ca un electron să se găsească deasupra celuilalt nucleu şi nu deasupra nucleului propriu creşte foarte mult. Dacă atomii sunt aduşi foarte aproape unul de altul ($r < 2$ Å, de exemplu), frecvenţa schimbării electronilor între cei doi atomi creşte atât de mult, încât se poate considera că electronii se găsesc într-o nouă stare, în care aparţin simultan ambelor nuclee, cu alte cuvinte sunt colectivizaţi, sunt puşi în comun. Colectivizarea electronilor de către cei doi atomi vecini conduce la creşterea pronunţată a densităţii norului electronic în spaţiul dintre cele două nuclee, ca şi cum electronii ar fi constrânşi să rămână în spaţiul dintre nuclee (situaţie ilustrată în figura 10.29.c prin curba 3, curbele 1 şi 2 reprezentând densităţile electronice pentru atomii de hidrogen consideraţi ca fiind izolaţi).

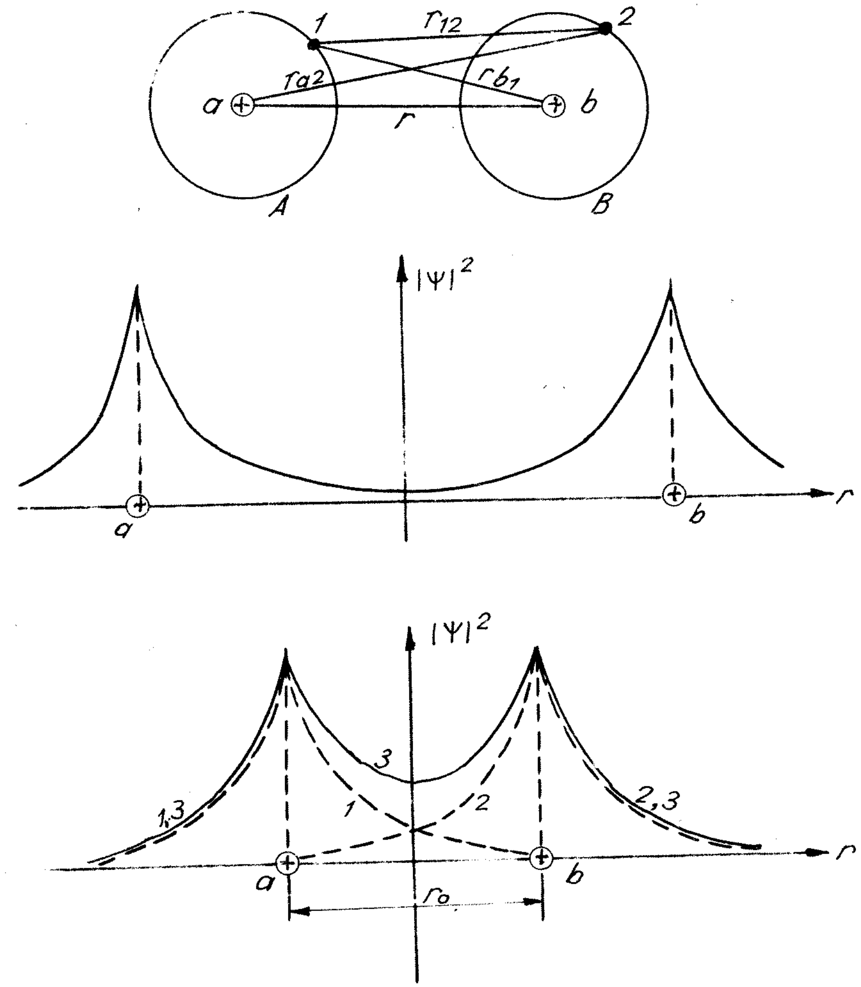


Fig. 10.29

Apariţia stării cu un nor de electroni de densitate crescută în spaţiul dintre nuclee are ca rezultat o descreştere a energiei sistemului şi apariţia unor forţe de atracţie între atomi, numite forţe ale interacţiei de schimb. Energia de legătură depinde de orientarea relativă a spinilor, respectându-se principiul de excluziune al lui Pauli, fiind mai puternică atunci când spinii sunt orientaţi antiparalel.

În acest mod se dă o explicaţie calitativă a formării legăturii covalente; explicaţia riguroasă a fost dată de W.H. Heitler şi F. London în 1927, energia de legătură, numită energie de schimb, evaluându-se pe baza mecanicii cuantice.

Astfel, energia de legătură pentru H - H este de 4,5 eV, ceea ce corespunde la $435 \cdot 10^3$ J/mol.

Pentru a calcula energia de reţea a unui cristal covalent se ţine cont de energia fiecărei legături. De exemplu, în reţeaua diamantului fiecare atom de carbon, C, este înconjurat de alţi patru atomi de carbon (figura 10.30.a), distribuiţi în vârfurile unui tetraedru regulat ABDE, aşa încât

$$E_{r\,diamant} = \frac{4\,E_{c-c}}{2}$$

E_{c-c} fiind energia de legătură corespunzătoare unei perechi de atomi de carbon calculată pentru 1 mol de substanţă (factorul 1/2 se introduce pentru a nu lua de două ori în calcul interacţiunea între perechile de atomi).

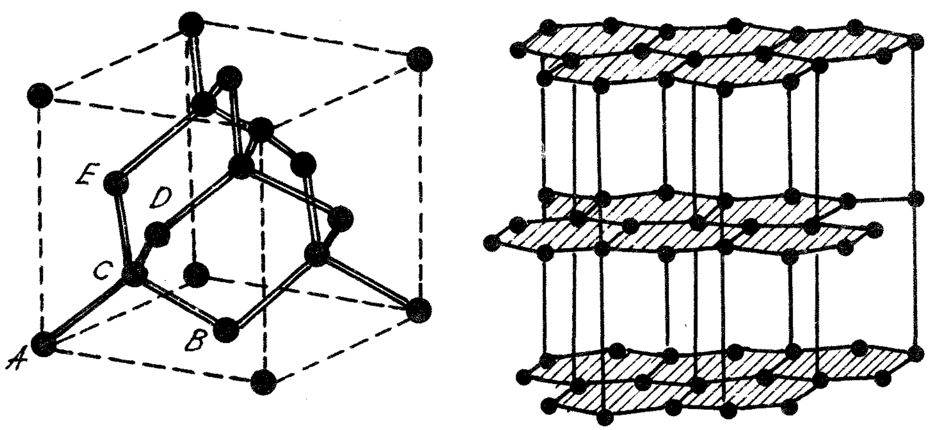


Fig. 10.30

Cunoscând E_{c-c} = 244,8 J/mol din determinări experimentale ale căldurii latente de vaporizare a unor hidrocarburi alifatice, ce prezintă acelaşi mod de legare a atomilor de carbon, se estimează energia de reţea pentru diamant: $E_{r\,diamant}$ = 489,6 kJ/mol.

Grafitul prezintă o structură stratificată, atomii de carbon formând o reţea hexagonală repartizată în straturi (figura 10.30.b). Fiecare atom de carbon este legat în plan de alţi atomi de C prin legături de aceeaşi tărie cu cele din ciclurile hidrocarburilor aromatice (E_{c-c} = 337 kJ/mol). Între diferite straturi se exercită legături mult mai slabe (distanţele între atomi fiind mai mari), ce se pot neglija în calculul energiei de reţea a grafitului. În aceste ipoteze, rezultă $E_{r\,grafit} = 3\,E_{c-c}/2 = 506 \cdot 10^3$ J/mol, valoare destul de apropiată de aceea a căldurii latente de sublimare a grafitului ($\lambda = 523 \cdot 10^3$ J/mol).

10.9.7 Energia de reţea a cristalelor metalice

Legătura metalică se întâlneşte în metale, elemente situate la începutul fiecărei perioade din tabelul elementelor, în aliaje şi în compuşi intermetalici. Natura acestei legături poate fi înţeleasă dacă se urmăreşte formarea cristalului metalic plecând din faza de gaz a elementului respectiv, prin micşorarea temperaturii.

La o temperatură ridicată, dar inferioară temperaturii de ionizare termică, vaporii de metal sunt formaţi din atomi neutri din punct de vedere electric şi nu prezintă conductibilitate electrică. În vaporii unui metal nu există electroni liberi. Atomii fiind situaţi la distanţe mari unii de alţii, forţele de interacţiune sunt de tip Van der Waals şi fiecare electron de valenţă aparţine atomului propriu.

Când temperatura scade, agitaţia termică e mai mică şi în consecinţă, în metalele lichide şi solide este posibil ca atomii să se apropie unii de alţii până la distanţe suficient de mici. Păturile electronice exterioare ale atomilor se deformează şi fiind incomplete permit o suprapunere parţială, însoţită de colectivizarea electronilor de valenţă. Odată cu scăderea distanţei interatomice cresc forţele repulsive între ionii încărcaţi pozitiv şi se realizează astfel un echilibru între acestea şi forţele cu care interacţionează gazul electronilor liberi colectivizaţi asupra ionilor pozitivi (tinzând să apropie ionii între ei).

Legătura metalică este întrucâtva similară cu legătura covalentă, ambele bazându-se pe colectivizarea electronilor din păturile exterioare. Totuşi, în cazul legăturii covalente electronii sunt puşi în comun numai pentru perechi de atomi vecini, electronii respectivi rămânând localizaţi între aceşti atomi, pe când în metale toţi atomii cristalului iau parte la "colectivizarea" electronilor, care nu mai sunt localizaţi în apropierea atomilor respectivi ci se pot mişca liber între nodurile reţelei cristaline.

De exemplu, în reţeaua cristalină a Cu, fiecare atom este înconjurat de 12 vecini - atomi de Cu, cu care este legat prin legături metalice.

Calculul energiei potenţiale de interacţiune între particule în reţeaua cristalină a metalelor se face ţinând cont de interacţiunile electrostatice şi de cele de schimb, dar problema este foarte dificilă din cauza electronilor liberi care se pot redistribui când distanţa medie dintre ioni se schimbă.

În primă aproximaţie, energia de reţea a cristalelor metalice se poate calcula pe baza modelului ionic (F. Haber, J. J. Thomson) conform căruia reţeaua metalică este o reţea de ioni, în care ionii negativi sunt înlocuiţi prin electroni. Energia de reţea reprezintă deci energia per mol necesară separării la infinit a ionilor metalici faţă de electronii respectivi. Pentru metalele monovalente se poate aplica relaţia (10.49):

$$E_r = \frac{N e^2 \alpha}{4\pi\varepsilon_0 \cdot r_0}\left(1 - \frac{1}{m}\right) \tag{10.51}$$

în care r_0 este raza atomului, iar coeficientul de repulsie m = 3 se calculează pe baza datelor de compresibilitate. Pentru cupru, se obţine în acest model o concordanţă calitativă a valorii calculate $E_{r\ calc} = 447 \cdot 10^3$ J/mol, cu valoarea experimentală a căldurii latente de sublimare $\lambda = 344 \cdot 10^3$ J/mol, în timp ce în cazul metalelor alcaline concordanţa datelor este mult mai bună (pentru potasiu $E_{r\ calc} = 88{,}3 \cdot 10^3$ J/mol şi $\lambda = 90{,}8 \cdot 10^3$ J/mol).

Legătura metalică între atomi şi existenţa unui număr mare de electroni liberi, numiţi electroni de conducţie, de obicei unul sau doi pe atom, explică marea conductivitate electrică a metalelor şi alte proprietăţi ale acestora, ca maleabilitatea, ductilitatea, luciul metalic.

10.9.8 Legătura de hidrogen

Acest tip de legătură se formează între un atom de hidrogen legat covalent de un atom electronegativ şi un alt atom, puternic electronegativ şi cu volum atomic mic (O, F, N, Cl) şi se întâlneşte în cristalele de gheaţă, HF, etc. Pentru a forma această legătură, atomul de hidrogen care a cedat parţial electronul unui atom din molecula proprie devenind ionizat pozitiv interacţionează electrostatic cu un alt ion negativ dintr-o moleculă vecină sau din altă parte a moleculei proprii, formând legătura de hidrogen.

Ca exemplu tipic putem cita legătura de hidrogen între moleculele apei. În molecula de apă (reprezentată schematic în figura 10.31.a), fiecare dintre cei doi atomi de hidrogen pune în comun cu atomul de oxigen o pereche de electroni, prin suprapunerea orbitalilor 1s ai atomilor de

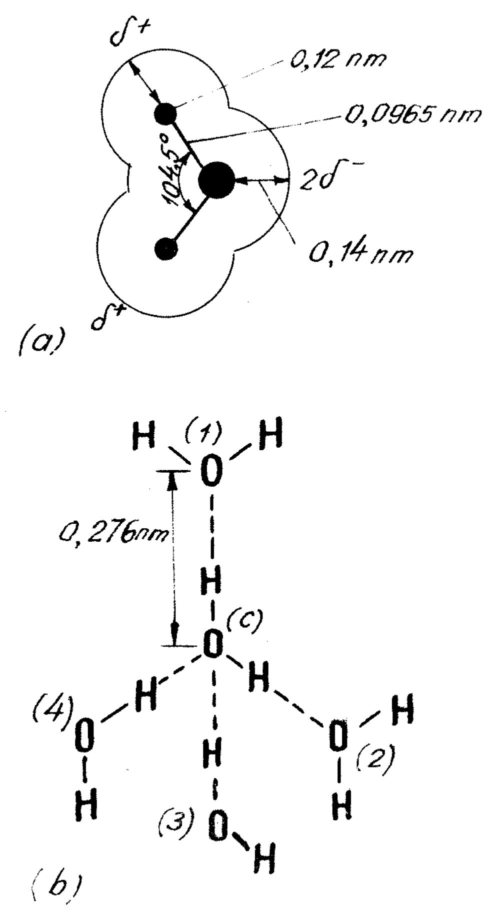


Fig. 10.31

hidrogen cu doi arbitali hibrizi sp[3] ai atomului de oxigen, unghiul legăturii H–O–H fiind de 104,5°, iar lungimea legăturii covalente fiind 0,0965 nm.

Aranjamentul electronilor din molecula de apă face ca aceasta să fie asimetrică electric, fiecare dintre cei doi atomi de hidrogen având o încărcare locală fracţionară pozitivă (δ^+), iar atomul de oxigen având o încărcare locală parţial negativă (δ^-), localizată în zona orbitalilor nepuşi în comun. Molecula de apă se comportă deci ca un dipol electric.

Când două molecule de apă se apropie una de alta, se produce atracţia electrostatică între atomul de oxigen al unei molecule şi un atom de hidrogen al celeilalte molecule şi se produce o redistribuire a sarcinilor electrice în ambele molecule în sensul accentuării asimetriei electrice. Această asociere electrostatică complexă se numeşte legătură (punte) de hidrogen.

Energia de legătură în puntea de hidrogen, de ~18,8 - 21 kJ/mol, este mai mică decât energia legăturii covalente H–O din molecula de apă (~460 kJ/mol), dar, datorită distribuţiei lor geometrice specifice, aceste legături sunt cooperative, adică îşi amplifică acţiunea pe măsură ce se formează un număr mai mare de legături de hidrogen.

În figura 10.31.b este reprezentată schematic aranjarea moleculelor din forma cristalină cea mai obişnuită a gheţii (gheaţă I): fiecare moleculă este legată prin legături de hidrogen cu patru molecule vecine, formând o reţea regulată, astfel încât distanţa medie oxigen - oxigen este r = 0,276 nm. În spaţiu moleculele ocupă vârfurile unui tetraedru regulat: moleculele 1, 2 şi molecula C din centrul figurii sunt în acelaşi plan, molecula 3 deasupra moleculei C, iar molecula 4 se află sub planul figurii. Combinarea unor astfel de tetraedre formează structura cristalină a gheţii, foarte afânată, cu o densitate anomal de mică. În urma topirii, aproximativ 15% dintre legăturile de hidrogen se distrug şi densitatea de împachetare a moleculelor de apă creşte. La presiune normală, la 0°C, densitatea gheţii este 916,8 kg/m³, iar a apei este 999,87 kg/m³.

Datorită existenţei legăturilor de hidrogen, apa prezintă coeziune internă mare şi valori mari ale căldurii de evaporare, ale constantei dielectrice, ale viscozităţii şi ale tensiunii superficiale, în comparaţie cu cele mai multe dintre lichide, sau cu alte hidruri (H_2S, NH_3).

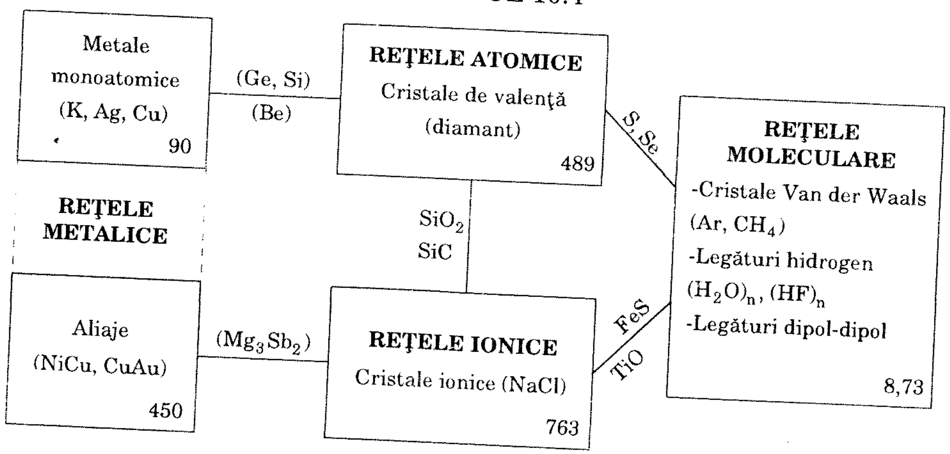
Între 0°C şi 4°C densitatea apei creşte, se distrug o parte dintre asociatele moleculare complexe formate prin legătura de hidrogen, în care distanţa între molecule este mare (0,276 nm). Deasupra temperaturii de 4°C creşte agitaţia termică a moleculelor, devenind preponderentă, însoţită de dilatare termică şi de descreşterea densităţii, iar comportarea apei este asemănătoare lichidelor normale.

Deşi slabă, legătura de hidrogen este frecvent întâlnită în natură, având un rol foarte important în formarea compuşilor biologici (molecule de proteine, ADN, etc.).

10.9.9 Clasificarea solidelor

Schema de clasificare a solidelor bazată pe natura forţelor de interacţiune între particule este sintetizată în tabelul 10.4. Se indică în paranteze şi reprezentanţii tipici ai clasei respective, iar cifrele din fiecare rubrică reprezintă energia de reţea (în kJ/mol) corespunzătoare primului cristal citat în clasa respectivă. În solidele reale se întâlnesc mai rar tipurile de legături simple. Practic, există totdeauna o suprapunere a două sau mai multe tipuri de legături, una dintre ele jucând, de regulă, rolul preponderent ce determină structura şi proprietăţile solidului. De exemplu, elemente ca Si şi Ge ocupă o poziţie intermediară între metale şi cristalele de valenţă; la 0 K se comportă la fel cu cristalele valenţă tipice, dar dacă temperatura creşte legătura covalentă este treptat distrusă şi cristalele încep să prezinte proprietăţi metalice.

TABELUL 10.4



10.10 Proprietăţi termice ale solidelor

10.10.1 Aspecte fenomenologice

Dintre proprietăţile fizice generale ale solidelor, unele pot fi descrise prin mărimi fizice scalare (de exemplu: densitatea, capacitatea termică), în timp ce altele sunt determinate prin specificarea valorilor ce le caracterizează în cele trei direcţii ale axelor cristalografice principale (conducţia termică, rezistenţa electrică). Solidele au însă şi proprietăţi ce se exprimă prin mărimi fizice tensoriale, determinate prin specificarea valorii lor în mai mult decât trei direcţii în cristal (de exemplu: proprietăţile elastice, permeabilitatea magnetică permitivitatea electrică relativă).

Cea mai importantă dintre mărimile fizice ce caracterizează proprietăţile termice de echilibru ale unui solid cristalin este capacitatea calorică la volum constant, C_v.

Principalele rezultate experimentale obţinute pentru capacitatea calorică a solidelor, pe care ne propunem să le explicăm cinetico-molecular, sunt următoarele:

a) La temperaturi înalte, pentru toate solidele monoatomice, căldura atomică (necesară pentru a ridica cu un grad temperatura unui atom gram) la volum constant tinde către valoarea

(10.52) $$\overline{C}_v \cong 3N_A \cdot k = 3R \cong 6\,\mathrm{cal/mol \cdot grd} \cong 25\,\mathrm{J/mol \cdot K},$$

conform legii Dulong şi Petit (1819).

În cazul compuşilor chimici solizi şi al elementelor ce au molecule formate din *a* atomi, căldura molară tinde, la temperaturi înalte, spre valoarea

(10.53) $$\overline{C}_v \cong 3\mathbf{a} \cdot R \cong 6\mathbf{a}\,\mathrm{cal/mol \cdot grd} \cong 25\mathbf{a}\,\mathrm{J/mol \cdot K},$$

conform regulii Neumann (1831) şi Kopp (1864).

b) La temperaturi medii, capacitatea calorică a solidelor scade neliniar odată cu micşorarea temperaturii.

c) La temperaturi foarte mici (0 - 15 K), capacitatea calorică a solidelor izolatoare scade cu temperatura, proporţional cu T^3, tinzând la 0 când T tinde la O K. Pentru metale dependenţa lui C_v de temperatură este liniară, iar dacă acestea devin supraconductoare scăderea lui C_v odată cu scăderea temperaturii este mai rapidă.

Această comportare poate fi ilustrată prin curbele din figura 10.32, în care s-au reprezentat unele rezultate experimentale privind dependenţa de temperatură a capacităţii calorice a unor metale. Se constată că, pentru unele solide (Pb, Bi, Cd, Mg), la temperatura camerei $C_v \cong 3R$, deci temperatura camerei poate fi considerată pentru aceste corpuri temperatură înaltă (cazul *a*), în timp ce pentru altele (grafit, diamant, Si), la temperaturi obişnuite C_v depinde neliniar de T (cazul b) şi abia la

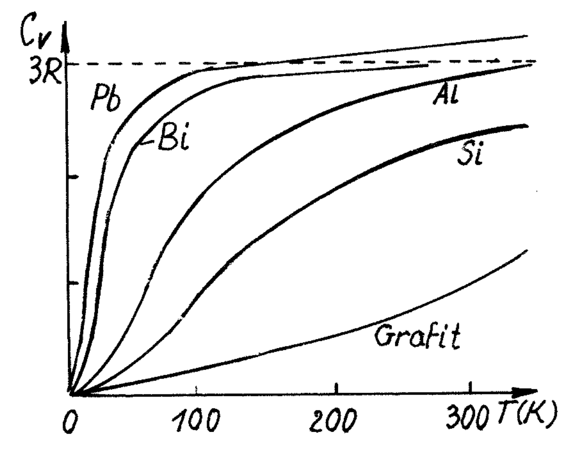


Fig. 10.32

temperaturi mult mai înalte decât temperatura camerei C_v tinde la valoarea constantă 3R.

Datele din tabelul 10.5 arată că, într-adevăr, majoritatea substanțelor solide monoatomice cu masa atomică mare au, la temperatura camerei, căldura molară în concordanță cu legea Dulong-Petit, ceea ce a făcut ca mult timp aceasta să fie considerată o lege generală, comportarea unor substanțe ca Be, B, Si, grafitul, diamantul, constituind o excepție de la lege.

TABELUL 10.5

Capacitatea calorică a solidelor (între 15-100°C)

Simbol	Masă atomică	Temperatura de topire (°C)	C_v (cal/mol·K)	C_v (kJ/mol·K)
Li	9,94	186	5,5	23,02
Be	9,02	1350	3,85	16,11
B	10,82	2300	3,35	14,02
C	12	3527	1,45	6,06
Na	2,3	97,5	6,8	28,46
Al	26,97	660	5,75	24,06
Si	28,06	1420	4,95	20,72
Fe	55,84	1535	5,95	24,90
Zn	65,38	419	6,00	25,11
Mo	96,0	2620	6,2	25,95
Sn	118,7	232	6,4	26,79
Au	197,0	1063	6,15	25,74
Pb	207,2	327	6,35	26,58
Pt	195,23	1773,5	6,11	25,57
U	238,07	1689	6,47	27,08

Solidele magnetice prezintă valori mai mari ale capacității calorice în jurul temperaturii la care apare ordonarea momentelor magnetice (temperatura Curie). Această ordonare conduce la o variație de entropie, ceea ce explică valorile ridicate ale capacității calorice în jurul temperaturii de tranziție de fază magnetică.

10.10.2 Oscilațiile termice ale atomilor în rețea

Particulele unui solid, legate între ele prin forțe de interacțiune ce depind de distanțele interatomice, nu pot efectua datorită agitației termice decât oscilații slabe în jurul unor poziții oarecare de echilibru din nodurile rețelei cristaline. Numai dacă amplitudinea oscilațiilor depășește o anumită

valoare, atomul se poate deplasa, printr-un salt, într-o nouă poziție de echilibru. În solidele cristaline agitația termică nu poate distruge rețeaua cristalină decât la temperaturi ridicate, spre deosebire de gaze, în care energiile de interacțiune între particule sunt mult mai mici decât energia medie a mișcării termice, k T. Putem presupune că oscilațiile termice ale atomilor sunt complet dezordonate ca direcție și că se aplică și în cazul solidelor legea echipartiției energiei pe grade de libertate.

Teoretic, cea mai simplă evaluare a capacității calorice a corpurilor solide se face pe baza teoremei echipartiției energiei pe grade de libertate. Corpul solid se consideră un ansamblu de particule în oscilație sau de oscilatori. Comunicând solidului căldură, aceasta este utilizată pentru creșterea energiei oscilatorilor, compusă din energie cinetică de oscilație și energie potențială. Dacă se consideră oscilatorii ideali, efectuând oscilații armonice, cele două părți ale energiei totale sunt egale. În solidul real însă, în timpul unei perioade de vibrație un atom descrie o curbă complexă în jurul poziției de echilibru, datorită interacțiunilor cu atomii vecini.

Să descompunem mișcarea de oscilație în trei componente, după cele trei direcții ale axelor de coordonate, energia corespunzătoare unui grad de libertate în mișcarea de oscilație fiind (kT/2 + kT/2) = kT. Fiecare oscilator are trei grade de libertate, deci energia unui oscilator este 3 kT și energia internă a unui kmol de solid este

$$U = N_A \cdot 3kT = 3\,RT$$

Dacă se comunică solidului căldură în condițiile unui volum constant, toată căldura este utilizată pentru creșterea energiei interne, așa încât

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3R \cong 6\,\text{cal/mol}\cdot\text{K} \cong 25,12\,\text{J/mol}\cdot\text{K}, \tag{10.54}$$

respectându-se legea Dulong-Petit. Această valoare este dublul căldurii molare a unui gaz ideal, ceea ce se explică prin aceea că pentru a încălzi un solid se comunică o cantitate de căldură, necesară pentru a crește atât energia cinetică a particulelor ce oscilează, cât și pe cea potențială.

Legea Dulong-Petit apare deci ca un corolar al legii echipartiției energiei pe grade de libertate. Faptul că solidele nu respectă această lege la temperaturi joase arată că ipoteza distribuției uniforme a energiei pe grade de libertate nu este decât o aproximație în cazul corpului solid, fiind necesară o altă teorie care să poată explica această comportare.

În studiul mișcării de agitație termică în solide ar trebui să luăm în considerare atât mișcarea nucleelor cât și mișcarea electronilor. Având în vedere însă că masa nucleelor este mult mai mare decât masa electronilor, mișcarea nucleelor este destul de lentă, încât electronii, care se mișcă rapid, au timp suficient pentru a urmări îndeaproape mișcarea nucleelor. În

continuare vom folosi *aproximaţia adiabatică*, în care se va considera mişcarea termică a atomului în ansamblu, ca un întreg (atât în metale cât şi în dielectrici), fără a ţine cont de mişcarea electronilor (de mişcarea electronilor trebuie să se ţină cont în fenomenele de conductibilitate electrică, termică, etc.).

La o temperatură oarecare, diferită de zero, atomii dintr-o reţea cristalină participă la două tipuri de oscilaţii: oscilaţii termice şi oscilaţii de zero, de natură cuantică. Oscilaţiile termice dispar la temperatura O K, dar oscilaţiile de zero persistă şi la această temperatură. Caracterul oscilaţiilor termice depinde de temperatură. La temperaturi apropiate de temperatura de topire ($T \leq T_{top}$), atomii oscilează în jurul poziţiei lor de echilibru, dar oscilaţiile lor nu sunt coordonate, nu sunt în aceeaşi fază. Pe măsură ce temperatura scade, mişcarea atomilor devine mai coordonată şi la temperaturi destul de joase, oscilaţiile atomilor sunt în fază, încât solidul poate fi considerat un mediu continuu. La aceste temperaturi, poziţiile de echilibru în jurul cărora oscilează atomii sunt şi ele în mişcare de oscilaţie, cu o frecvenţă mai joasă.

Diferenţierea celor două tipuri de oscilaţii termice, corespunzătoare temperaturilor înalte şi temperaturilor joase, se poate face comparând energia de legătură $E_{leg} = \varepsilon$ cu energia termică kT. La temperaturi înalte, unde $kT \sim E_{leg}$, cu condiţia $T < T_{top}$, în decursul unor intervale de timp mai mici de 10^{-13} secunde atomii nu au un aranjament periodic în reţea. Dacă s-ar putea efectua o "fotografie" instantanee, s-ar observa o aranjare haotică a atomilor. Această lipsă a periodicităţii nu are importanţă pentru procese lente (cu timp caracteristic >> 10^{-13} s) în care, ca efect al medierii, reţeaua apare perfect periodică.

La temperaturi joase, unde $kT \ll E_{leg}$, atomii sunt atât de puternic legaţi unul de altul, încât deplasarea unuia antrenează şi deplasarea atomului vecin în aceeaşi direcţie. În aceste condiţii apare mişcarea coordonată a atomilor vecini, asemănătoare cu mişcarea care are loc în procesul de propagare a undelor elastice în solide. Temperatura ce separă cele două intervale de temperaturi se numeşte temperatură Debye, notată cu θ_D. În raport cu temperatura Debye cele două intervale de temperatură, în care natura oscilaţiilor termice este calitativ diferită, se pot defini prin inegalităţile:

$$T \ll \theta_D \quad \text{şi} \quad \theta_D < T < T_{top}$$

Temperatura Debye, deşi nu poate fi determinată exact în cazul general, este o mărime fizică importantă atât pentru probleme aplicative (alegerea intervalelor de temperatură pentru tratamentele termice ale unor metale) cât şi pentru aspecte pur teoretice, intervenind în expresia căldurii specifice, a conductivităţii termice a solidelor, etc.

10.10.3 Oscilaţii armonice. Călduri specifice

Între atomii unui corp solid există interacţiuni multiple şi de aceea problema vibraţiilor termice ale reţelei cristaline nu se poate rezolva decât prin metode aproximative de calcul şi implicit calculul căldurii specifice a solidelor.

a) *Aproximaţia armonică*

În modelul de solid ideal utilizat în aproximaţia armonică se presupune că forţele ce acţionează între doi atomi vecini sunt forţe cvasi-elastice.

Astfel, să considerăm un atom central A care vibrează, fiind deplasat la un moment dat cu o distanţă s(x, y, z) faţă de poziţia de echilibru din nodul reţelei cristaline. Presupunem că atomii vecini cu atomul A sunt în repaus. În figura 10.33 se reprezintă simbolic această situaţie, în care atomul A interacţionează prin forţe cvasi-elastice cu vecinii săi cei mai apropiaţi în cristal. Dacă este scos din poziţia de echilibru atomul A vibrează cu frecvenţa

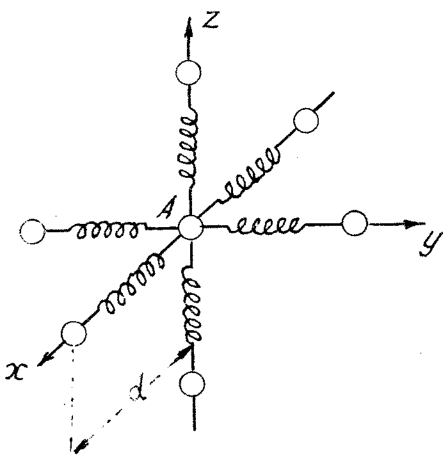


Fig. 10.33

(10.55) $$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}}$$

unde m este masa atomului şi α - coeficientul de elasticitate rezultant. Pentru o celulă elementară din cristal, aleasă sub forma unui cub cu latura *d* egală cu constanta reţelei cristaline, din legea lui Hooke

(10.56) $$\frac{x}{d} = \frac{1}{E}\cdot\frac{F}{d^2} = \frac{1}{E}\cdot\frac{\alpha X}{d^2},$$

deducem că

(10.57) $$\alpha = E \cdot d$$

E fiind modulul de elasticitate (Young).

Într-adevăr, pentru aluminiu de exemplu: d = 2,86 Å, $E = 7\cdot10^{10}\ N/m^2$ şi $m = 4{,}5\cdot10^{-26}$ kg, de unde rezultă α = 20 N/m. Frecvenţa de vibraţie estimată în acest mod (din 10.55) este $\nu \approx 3{,}4\cdot10^{12}$ Hz în concordanţă calitativă cu valoarea experimentală $\nu_{exp} = 6{,}4\cdot10^{12}$ Hz. Dacă se consideră energia medie a oscilatorului armonic ca fiind de ordinul de mărime al energiei termice ($\bar{\varepsilon} = \alpha A^2/2 = kT$), la T = 300 K se estimează că amplitudinea

vibrațiilor termice $A=\sqrt{2kT/\alpha}\approx 0,2\text{Å}$, reprezintă aproximativ 7% din constanta rețelei; rezultă că, în primă aproximație forța de interacțiune dintre atomi este proporțională cu deplasarea s ($F = -\alpha\cdot s$) și cei N atomi din cristal execută o mișcare oscilatorie armonică, respectându-se ecuațiile

(10.58) $$m\ddot{s}_i = F_i, \quad \text{cu} \quad i = 1, 2, \dots, 3N,$$

unde 3N reprezintă numărul gradelor de libertate ale tuturor particulelor din cristal. Rezolvarea sistemului de ecuații (10.58) nu este posibilă, datorită valorii mari a lui N și în locul descrierii mișcării oscilatorii pentru fiecare particulă se încearcă studierea mișcării colective de oscilație a particulelor ce formează cristalul.

b) *Frecvența mișcării de oscilație a atomilor* în aproximația armonică se poate calcula dacă se cunoaște energia potențială de interacțiune $V(r)$ a atomilor din rețea.

Pentru un oscilator armonic ce oscilează după direcția X cu frecvența ν dată de relația (10.55), considerând că energia potențială este zero în poziția de echilibru, pentru $x = x_0$, rezultă că energia potențială într-o poziție oarecare, la distanța x de poziția de echilibru, are expresia

(10.59) $$V(x) = \frac{1}{2}\alpha\cdot x^2.$$

Deci sistemul se află într-o groapă de potențial parabolică (figura 10.34). Aceasta ar putea constitui o primă aproximație pentru o groapă de potențial neparabolică (de exemplu potențialul Lennard-Jones sau alt potențial), dar numai într-o porțiune restrânsă în jurul poziției de echilibru (figura 10.35).

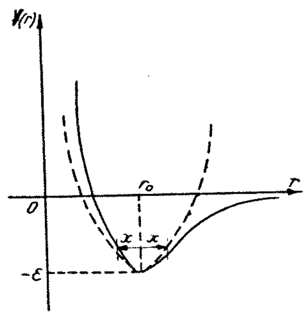


Fig. 10.34

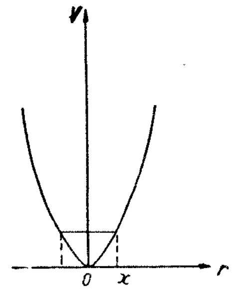


Fig. 10.35

În matematică se definește curbura în orice punct al unei curbe ca inversul razei de curbură R, în acel punct. Pentru o curbă exprimată prin ecuația y = f(x) curbura are expresia

(10.60) $$\frac{1}{R} = \frac{\dfrac{d^2y}{dx^2}}{\left[1+\left(\dfrac{dy}{dx}\right)^2\right]^{3/2}}.$$

În cazul când curba prezintă un minim, în acel punct $\frac{dy}{dx}=0$ și curbura capătă expresia

(10.61) $$\frac{1}{R} = \left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_{x=x_0}.$$

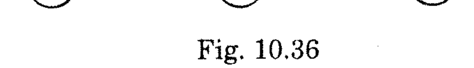
Pentru funcția $V(x)$ dată de relația (10.59), curbura în punctul minim este

(10.62) $$\frac{1}{R} = \left[\frac{d^2V(x)}{dx^2}\right]_{x=x_0} = \alpha.$$

Limitându-ne la regiunea de minim a curbei $V(r)$ reprezentată în figura (10.35), putem spune că într-o primă aproximație, orice curbă reprezentând energia potențială de interacțiune și trecând printr-un minim poate fi aproximată printr-un arc de parabolă (în regiunea restrânsă a minimului). Ca urmare, dacă amplitudinea oscilațiilor este mică, în jurul valorii de echilibru r_0, se pot considera oscilațiile atomilor ca fiind armonice, frecvența oscilațiilor fiind aceeași ca și pentru o *oscilație armonică simplă*:

(10.63) $$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\alpha}{m}} = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{1}{m}\cdot\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0}\right]^{1/2}.$$

Această relație este valabilă pentru un singur atom care oscilează unidirecțional în jurul unei poziții de echilibru, în raport cu un singur atom vecin fix. Să ne imaginăm că într-un cristal toți atomii sunt imobili în nodurile rețelei cristaline, cu excepția unuia care poate să vibreze. Separăm acest atom împreună cu doi atomi vecini, de o parte și de alta, pe direcția în care are loc oscilația (figura 10.36).


Fig. 10.36

Potențialul de interacțiune al sistemului, exprimat printr-o groapă de potențial, poate deci să fie aproximat printr-un arc de parabolă simetrică, iar energia potențială va avea o valoare dublă față de cea calculată în ipoteza interacțiunii cu un singur vecin. Acest lucru rezultă din faptul că asupra atomului care oscilează acționează o forță elastică dublă, $F' = 2F = -2\alpha x$, deci $V(x) = \frac{1}{2}\cdot 2\alpha x^2$, iar derivata de ordinul al doilea devine

(10.64) $$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = 2\alpha.$$

Aproximăm groapa de potențial în imediata vecinătate a minimului cu un arc de parabolă. Utilizând expresia potențialului Lennard-Jones (6 - 12) calculată pentru cristale moleculare, valabilă şi în aproximația adiabatică,

(10. 65) $$V(r) = (2\varepsilon)\cdot\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right],$$

vom obține derivata a doua a lui $V(r)$, ca în § 10.9.4, care în punctul de echilibru are valoarea

(10.66) $$\left.\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right|_{r_0} = 144\frac{\varepsilon}{r_0^2} = \frac{72}{r_0^2}\cdot 2\varepsilon.$$

Introducând acest rezultat în expresia (10.63) am putea calcula valoarea frecvenței, dar nici această aproximație nu este suficientă. Un atom ce oscilează este înconjurat de z (numărul de coordinație) atomi vecini de prim ordin, cu care interacționează. Ca urmare, adâncimea gropii de potențial nu mai este ε ca în cazul unui singur vecin, nici 2ε ca în cazul a 2 vecini, ci $\frac{1}{3}(z\varepsilon)$ deoarece într-o direcție cristalografică există în medie z/3 vecini de prim ordin. Deci relația (10.66) devine

(10.67) $$\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0} = \frac{72}{r_0^2}\cdot\frac{z}{3}\cdot\varepsilon = \frac{24z\varepsilon}{r_0^2}.$$

Înlocuind această expresie în (10.63) obținem frecvența (maximă) de oscilație

(10.68) $$\nu_E = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{24z\varepsilon}{mr_0^2}},$$

numită *frecvența Einstein*.

Calculele de mai sus reprezintă doar o primă aproximație deoarece şi ceilalți atomi sunt în mişcare în acelaşi timp şi energia potențială a unui atom este funcție de poziția atomilor vecini. Pe de altă parte, s-a considerat că toate particulele vibrează cu aceeaşi frecvență. Cu toate acestea, am obținut un ordin de mărime corect pentru frecvența Einstein. Observând că viteza sunetului depinde de modulul de elasticitate şi de densitate

(10.69) $$v_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \approx \sqrt{\frac{K}{\rho}},$$

deci în ultimă instanță tot de $(d^2V(r)/dr^2)_{r=r_0}$ (rel. 10.21 şi 10.33), ca şi frecvența Einstein, aceasta ne permite să calculăm lungimea de undă corespunzătoare undei sonore cu frecvența ν_E. Această dependență de

$(d^2V(r)/dr^2)_{r=r_0}$, atât a vitezei sunetului v_s cât şi a frecvenței ν_E, nu este întâmplătoare. Ambele fenomene sunt determinate de proprietățile elastice ale cristalului.

Pentru *argon* putem efectua acest calcul folosind expresia modulului de elasticitate în volum (10.33). Lungimea de undă λ_E a sunetului cu frecvența ν_E se poate calcula din relația $\lambda_E = v_s/\nu_E$ în care înlocuim expresiile acestor mărimi rel. 10.69 şi 10.68):

(10.70) $$\lambda_E = \frac{\sqrt{\frac{K}{\rho}}}{\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{24z\varepsilon}{mr_0^2}}} = 2\pi\sqrt{\frac{4z\varepsilon}{\rho r_0^3}}\cdot\sqrt{\frac{mr_0^2}{24z\varepsilon}} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{6\rho r_0}}.$$

Având în vedere că

$$\frac{m}{\rho} = \frac{m\cdot N_A}{N_A\rho} = \frac{\mu}{N_A\rho} = \frac{V_\mu}{N_A} \approx r_0^3,$$

rezultă

(10.71) $$\lambda_E = 2\pi\sqrt{\frac{r_0^3}{6r_0}} = \frac{2\pi}{\sqrt{6}}\cdot r_0 = 2,5\,r_0 \approx 2r_0.$$

Deci, lungimea de undă corespunzătoare undei sonore cu frecvența Einstein este aproximativ egală cu dublul distanței interatomice. Ordinul de mărime al frecvenței Einstein este de 10^{12} - 10^{13} Hz, după cum rezultă din măsurători ale vitezei sunetului sau din calcule, pe baza relației (10.68), în care introducem valorile cunoscute, pentru argon, ale energiei de rețea $E_r = \frac{1}{2}N_A z\varepsilon \approx 8700\,J/mol$, masa moleculară μ = mN_A = 40 kg/kmol, iar $r_0 = 3{,}76\cdot 10^{-10}$ m. (v. tabelul 10.3).

c) O analiză riguroasă a mişcării de oscilație a atomilor în cristal conduce la concluzia că nu toți atomii oscilează cu aceeaşi frecvență şi că *frecvența Einstein* este frecvența maximă cu care pot oscila unii atomi. Existența unui întreg spectru de frecvențe a fost evidențiată de neconcordanța rezultatelor teoretice privind căldura specifică a corpurilor solide, cu datele experimentale.

După cum am vazut, măsurătorile de compresibilitate şi de căldură latentă ne dau informații asupra modului cum interacționează atomii în cristal. Şi măsurătorile de călduri specifice ne pot da informații asupra modului de mişcare a atomilor în cristal. Pentru aceasta trebuie să stabilim o relație între mărimile macroscopice (căldura specifică) şi mărimile microscopice (energia cinetică) caracteristice atomilor din rețeaua cristalină.

Din punct de vedere macroscopic trebuie să precizăm că şi în cazul solidelor ne bazăm pe aceleaşi definiții ale căldurii specifice *c* şi ale căldurii

molare C, mărimile C_p, C_v având acelaşi înţeles ca şi la gaze (§ 2.1). Subliniem doar faptul că diferenţa C_p - C_v este dată de relaţia generală stabilită în cadrul termodinamicii (rel. 3.45 şi 3.43):

$$\nu(C_p - C_v) = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -T\left(-\frac{1}{V}\cdot\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \cdot V^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T. \qquad (10.72)$$

Această relaţie devine (vezi rel. 5.85) pentru ν = 1 mol:

$$C_p - C_v = T \cdot \alpha^2 \cdot V_\mu \cdot K_{iz}, \qquad (10.73)$$

în care α este coeficientul de dilatare, V_μ - volumul molar, iar $K_{iz} = 1/\kappa_T$, este modulul de compresibilitate în volum. Este evident că diferenţa C_p - C_v creşte cu T, dar scade rapid pentru substanţele care au coeficientul de dilatare mic. De exemplu pentru argint la T = 300 K, înlocuind în relaţia (10.73) valorile: $\alpha = 5{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1}, $K_{iz} = 10^{11}$ N/m^2 şi $V_\mu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{107\,\text{kg/kmol}}{10^3\,\text{kg/m}^3} =$ $= 10{,}7\cdot10^{-3}$ m^3/kmol, obţinem

$$C_p - C_v = 1130\frac{J}{kmol\cdot K} \approx 0,13\cdot R. \qquad (10.74)$$

Rezultă că pentru solide (concluzia este valabilă şi pentru lichide) diferenţa C_p - C_v este mult mai mică decât R şi nu este o mărime constantă ci depinde de temperatură, după cum se vede din rel. 10.73 şi din tabelul 10.6 în care sunt prezentate valorile experimentale ale raportului (C_p - C_v)/R pentru câteva substanţe

TABELUL 10.6

Valorile expresiei (C_p - C_v)/R pentru diferite substanţe solide la diferite temperaturi

Substanţa	Diamant			Bor			Cupru			Plumb		
T(K)	300	900	1173	473	873	1173	87	290	450	23	200	409
$\frac{C_p - C_v}{R}\cdot10^3$	1	3	38	25	84	131	10	75	110	5	110	231

Măsurătorile de călduri specifice la solide se fac de obicei la presiune constantă deoarece pentru a menţine volumul constant sunt necesare presiuni foarte mari. Măsurând C_p se poate calcula C_v cu ajutorul relaţiei (10.73), dacă se cunoaşte α şi K_{iz}.

În teoria clasică nu poate fi explicată comportarea solidelor la temperaturi medii şi joase. Un calcul mai riguros al căldurilor specifice nu se poate face decât în cadrul mecanicii cuantice, sau cel puţin introducând condiţia de cuantificare a energiei.

d) *Teoria cuantică a căldurilor specifice (Einstein)*

Pentru a depăşi dificultăţile întâmpinate în cadrul teoriei clasice, Einstein a elaborat o teorie cuantică, utilizând acelaşi model de solid cristalin ca şi cel din teoria clasică şi bazându-se pe următoarele ipoteze.

1 - Atomii (moleculele) solidului sunt echivalaţi cu nişte oscilatori armonici ce execută oscilaţii în jurul poziţiei lor de echilibru fără a se influenţa reciproc. Fiecare atom are trei grade de libertate de oscilaţie, corespunzătoare celor trei direcţii în spaţiu după care poate oscila. Deci *N atomi* ai cristalului sunt echivalenţi cu *3N oscilatori armonici*.

2 - Toate particulele oscilează cu aceeaşi frecvenţă, dar amplitudinile pot fi diferite. Oscilatorii sunt independenţi unul faţă de altul, nu se influenţează reciproc.

3 - Energia termică transmisă sistemului de oscilatori se distribuie în cuante de energie, astfel încât unii oscilatori vor primi câte o cuantă $\varepsilon_1 = h\nu$, alţii câte două $\varepsilon_2 = 2h\nu$, alţii câte trei $\varepsilon_3 = 3h\nu$, ş.a.m.d. Deci, energia fiecărui oscilator este cuantificată şi nu se mai respectă echipartiţia energiei. Distribuţia oscilatorilor după energii este dată de legea de distribuţie a lui Boltzmann (6.22):

$$N_i = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right), \qquad (10.75)$$

care ne dă numărul de oscilatori N_i (din totalul de 3N oscilatori) care primesc energia $\varepsilon_i = i\cdot h\nu$, h fiind constanta lui Planck ($h = 6{,}62\cdot10^{-34}$ J·s), ν frecvenţa oscilatorilor (aceeaşi pentru toţi, conform ipotezei simplificatoare a lui Einstein), iar i este un număr întreg, inclusiv zero (căci pot exista şi oscilatori care nu primesc nici o cuantă de energie). Conform relaţiei lui Boltzmann (10.75), va exista un număr mai mare de oscilatori cu energie mică (cu un număr mic de cuante $h\nu$) decât numărul oscilatorilor cu energie mare. Deci, s-a presupus că: N_0 oscilatori au energia 0, N_1 oscilatori primesc energia $\varepsilon_1 = h\nu$, N_2 primesc energia $\varepsilon_2 = 2h\nu$, ..., N_i oscilatori primesc $\varepsilon_i = ih\nu$.

Să calculăm energia medie a unui oscilator $\bar{\varepsilon}$, făcând suma produselor dintre numărul oscilatorilor ce oscilează cu o anumită energie şi energia lor, pe care o împărţim la numărul total al oscilatorilor:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_i N_i\cdot\varepsilon_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N_0\cdot ih\nu\cdot e^{-ih\nu/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} N_0\cdot e^{-ih\nu/kT}} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} ih\nu\cdot e^{-ih\nu/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT}}. \qquad (10.76)$$

Energia fiind distribuită în cuante $h\nu$, având deci o variaţie discretă, s-a trecut în relaţia (10.76) de la integrale la sume. Limita superioară a acestor sume se consideră ∞ deoarece exponenţiala scade foarte repede odată cu creşterea lui i şi contribuţia termenilor cu i foarte mare la suma totală este neglijabilă.

Dacă notăm $\frac{1}{kT} = x$ şi observăm că

$$\frac{\partial}{\partial x}\ln\left(e^{-ih\nu x}\right) = \frac{1}{e^{-ih\nu x}}\cdot\frac{\partial}{\partial x}\left(e^{-ih\nu x}\right) = \frac{-ih\nu e^{-ih\nu x}}{e^{-ih\nu x}}$$

putem scrie $\bar{\varepsilon}$ sub forma

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu\sum\limits_{i=0}^{\infty} i\cdot e^{-ixh\nu}}{\sum\limits_{i=0}^{\infty} e^{-ixh\nu}} = \frac{-\partial}{\partial x}\left[\ln\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu x}\right] = \tag{10.77}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial x}\left[\ln\left(1 + e^{-h\nu x} + e^{-2h\nu x} + \ldots\right)\right].$$

Trecând de la x la 1/kT obţinem:

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\ln\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT} = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\ln Z, \tag{10.78}$$

unde am notat

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT} = 1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \ldots, \tag{10.79}$$

mărime fizică numită suma de stare. Deci (10.78) se mai poate scrie ca

$$\bar{\varepsilon} = kT^2\frac{\partial}{\partial T}(\ln Z). \tag{10.80}$$

Pentru a evalua $\bar{\varepsilon}$ trebuie să calculăm Z din (10.79) ca fiind suma termenilor unei progresii geometrice cu raţia $q = e^{-h\nu/kT}$. (Suma unui şir infinit de termeni a_1, a_2, a_3, ..., a_i ai unei progresii geometrice cu raţia $q < 1$, este $\frac{a_1}{1-q}$). Deci

$$\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

şi expresia energiei medii (10.78) devine

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\cdot\ln\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = -\frac{\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\cdot\left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}\right)}{\frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}}. \tag{10.81}$$

Efectuând calculele, obţinem energia medie a unui oscilator în teoria Einstein:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{10.82}$$

Reamintim că în teoria clasică $\bar{\varepsilon} = kT$. Trebuie să menţionăm de asemenea că energia medie (10.82) reprezintă numai energia de agitaţie termică şi nu

cuprinde energia de zero, ε_0, pe care o au toţi oscilatorii la temperatura 0 K, având valoarea $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu$. Energia internă pentru un mol de substanţă la 0 K este $U_0 = 3N_A\cdot\varepsilon_0$, reprezentând energia de interacţiune a tuturor atomilor din sistem, aflaţi în poziţia de echilibru din nodul reţelei cristaline, la 0 K. Această energie depinde numai de volumul specific al corpului şi nu de temperatura lui, deci nu contribuie la căldura specifică.

Energia internă de agitaţie termică se calculează înmulţind energia medie a unui oscilator, cu numărul oscilatorilor (3N) cristalului. Într-un mol fiind N_A atomi, energia internă devine

$$U = 3N_A\cdot\bar{\varepsilon} = \frac{3N_A\cdot h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{10.83}$$

Observăm că la temperaturi mari, când $h\nu \ll kT$ şi $e^{h\nu/kT} \approx 1 + h\nu/kT$, energia cinetică medie a unui oscilator devine $\bar{\varepsilon} = kT$; deci capătă valoarea atribuită prin legea echipartiţiei energiei pe grade de libertate. La temperaturi înalte expresia cuantică (10.82) a lui $\bar{\varepsilon}$ coincide deci cu cea clasică. Dacă introducem o temperatură caracteristică (Einstein) θ_E, ca limită inferioară a temperaturilor înalte, prin egalitatea $h\nu = k\theta_E$, obţinem condiţia analitică $T \gg \theta_E$ pentru aplicabilitatea echipartiţiei energiei pe grade de libertate.

Se poate calcula şi căldura molară la volum constant prin derivarea expresiei energiei interne (10.83) în raport cu temperatura:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3N_A\cdot h\nu\cdot\left(e^{h\nu/kT} - 1\right)^2\cdot\left(\frac{h\nu}{kT^2}\right)\cdot e^{h\nu/kT} = 3N_A\cdot k\frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2\cdot e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1\right)^2}$$

În final,

$$C_V = 3R\frac{e^{h\nu/kT}}{\left(e^{h\nu/kT} - 1\right)^2}\cdot\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \tag{10.84}$$

şi se obţine *relaţia lui Einstein* pentru căldura molară a solidelor.

La temperaturi mari, când $h\nu \ll kT$ şi ca urmare $e^{h\nu/kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$, relaţia lui Einstein se reduce la $C_V = 3R$, incluzând astfel rezultatul teoriei clasice, în concordanţă cu legea Dulong-Petit.

La temperaturi joase, când $T \to 0$, deci $h\nu \gg kT$, se poate neglija 1 în raport cu celălalt termen de la numitorul relaţiei lui Einstein, care devine

$$C_V = 3R\cdot\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2\cdot e^{-h\nu/kT}. \tag{10.85}$$

Deoarece exponenţiala variază cu temperatura mai repede decât $1/T^2$, C_V tinde la zero când T tinde la zero, ceea ce este în concordanţă cu experienţa şi cu principiul al III-lea al termodinamicii.

Cu toate acestea, relaţia lui Einstein dă numai o descriere calitativă a variaţiei căldurii molare a solidelor cu temperatura. Teoria dă o variaţie exponenţială la temperaturi joase, în timp ce experimental se constată o variaţie mai lentă. Conform teoriei, temperatura caracteristică θ_E este aceeaşi pentru toate solidele şi la această temperatură toate solidele au aceeaşi căldură molară

$$C_{V(T=\theta_E)} = 3R\frac{\exp(\theta_E/T)}{[\exp(\theta_E/T-1]^2}\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 = 2,78\ R. \tag{10.86}$$

În realitate, căldura molară atinge valoarea 3R la diferite temperaturi pentru diferite substanţe, ceea ce arată că temperatura caracteristică Einstein θ_E nu este aceeaşi pentru toate substanţele.

Deoarece $\theta_E = h\nu/k$, relaţia lui Einstein se mai poate scrie astfel

$$C_V = 3R\frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}-1\right)^2}\cdot\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 = 3R\cdot f\left(\frac{\theta_E}{T}\right), \tag{10.87}$$

ceea ce arată că C_V creşte cu θ_E, deci cu ν, iar frecvenţa de oscilaţie este cu atât mai mare cu cât energia de legătură este mai mare şi masa atomică mai mică (rel.10.68). Ne explicăm astfel, calitativ, variaţia căldurii molare de la un element la altul.

Neajunsurile teoriei lui Einstein se datorează ipotezei simplificatoare că oscilatorii nu interacţionează între ei şi oscilează toţi cu aceeaşi frecvenţă. Valoarea acestei frecvenţe se alege astfel încât căldura molară calculată după relaţia (10.84) să fie în concordanţă cu datele experimentale. Debye a perfecţionat teoria lui Einstein păstrând ideea principală, dar admiţând existenţa unui spectru de frecvenţe cu care oscilează atomii în reţea. Deoarece numărul atomilor este finit, iar numărul frecvenţelor posibile este infinit, Debye admite că spectrul de frecvenţe al oscilatorilor dintr-un solid este limitat de o *frecvenţă maximă* ν_m. În raport cu această frecvenţă limită se defineşte temperatura Debye θ_D prin relaţia

$$k\cdot\theta_D = h\nu_m. \tag{10.88}$$

Temperatura Debye delimitează domeniul temperaturilor înalte de domeniul temperaturilor joase, pentru o substanţă dată. În tabelul 10.7 sunt indicate câteva valori ale temperaturilor Debye pentru unele substanţe.

TABELUL 10.7

Temperaturi Debye ale unor elemente

Elementul chimic	Pb	Na	Cu	Fe	Al	C (diamant)	Be	Mo
ν_D(K)	95	161	340	360	375	1850	1200	425

Faptul că anumite elemente nu satisfac legea Dulong-Petit la temperatura ambiantă se explică prin aceea că această temperatură este joasă în comparaţie cu θ_D pentru substanţa respectivă.

Teoria lui Debye redă mai bine variaţia căldurii specifice a solidelor funcţie de temperatură, inclusiv diferenţele ce există între diferite substanţe.

Cu titlu informativ, indicăm expresia energiei interne pentru un kmol de substanţă cristalină:

$$U = 9R\left(\frac{T^4}{\theta_D^3}\right)\int_0^{\theta_D/T}\frac{y^3\cdot dy}{e^y-1} \tag{10.89}$$

unde $y = \frac{h\nu}{kT}$. Această integrală nu poate fi rezolvată analitic şi e tabelată. Pentru temperaturi mult mai mari decât θ_D, formula (10.89) se reduce la cazul clasic. Contribuţia electronilor la căldura specifică şi la energia internă a solidului se ia în consideraţie prin termeni suplimentari în relaţiile (10.87, 10.89).

Temperatura Debye θ_D este acea temperatură la care pot fi excitate toate oscilaţiile normale ale reţelei cristaline, inclusiv cea cu frecvenţa ν_{max}. Mărind temperatura cristalului peste valoarea θ nu apar noi frecvenţe de oscilaţie în cristal, ci creşte numai energia medie a oscilaţiilor normale deja existente în cristal.

Măsurarea capacităţii calorice şi a dependenţei ei de temperatură sunt deosebit de importante în studiul solidelor, deoarece dau informaţii asupra naturii oscilaţiilor atomilor în reţea şi asupra unor transformări de fază ce au loc în cristale şi care sunt însoţite de diferite anomalii ale căldurii specifice.

10.10.4. Oscilaţii anarmonice. Dilatarea solidelor

La temperaturi suficient de joase, oscilaţiile atomilor în reţea sunt de amplitudine mică şi ca urmare sunt oscilaţii armonice (§ 10.10.3). Să vedem ce se întâmplă când temperatura este ridicată, apropiindu-se de temperatura de topire.

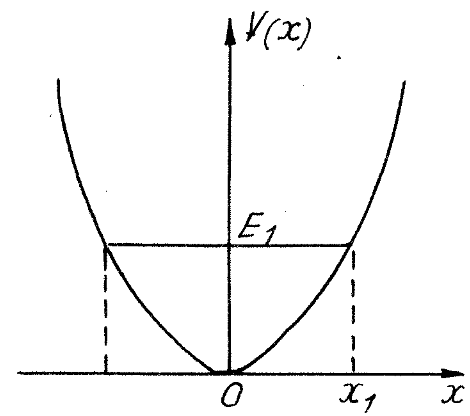


Fig. 10.37

a) Să încercăm mai întâi o estimare a amplitudinii oscilaţiilor atomilor în solide la temperaturi ridicate. Pentru simplificare, presupunem că sistemul considerat (doi atomi vecini care

interacţionează numai între ei) are energia corespunzătoare unei gropi de potenţial de formă parabolică. Luând axele de coordonate cu originea în punctul de minim, ecuaţia parabolei este $V(x) = \frac{1}{2}\alpha x^2$. Dacă sistemul are energia E_1, atunci oscilează cu amplitudinea x_1 dată de relaţia $E_1 = \frac{1}{2}\alpha x_1^2$. Figura (10.37) ne indică modul grafic de a afla valoarea lui x_1 corespunzător energiei E_1, bazându-ne pe faptul că la $x = x_1$ toată energia sistemului este în întregime energie potenţială.

Referindu-ne la un atom într-un cristal, având z atomi vecini, iar energia lor de interacţiune fiind dată de potenţialul Lennard-Jones de tip (6-12), groapa de potenţial nu mai este perfect parabolică. S-a văzut (§ 10.10.1) că într-o regiune apropiată de minim, curba de variaţie a energiei potenţiale poate fi aproximată cu o parabolă având curbura $24z\varepsilon/r_0^2$, în care r_0 este distanţa interatomică, iar z este numărul de coordinaţie. Având în vedere că în cazul unei gropi de potenţial parabolice curbura este tocmai coeficientul α (vezi rel.10.62), putem exprima energia potenţială prin

(10.90) $$V(x) = \frac{1}{2}\alpha \cdot x^2 = \frac{12z\varepsilon}{r_0^2} \cdot x^2$$

unde x este depărtarea faţă de poziţia de minim a energiei potenţiale (poziţia de echilibru a sistemului).

Pe baza acestei relaţii putem estima amplitudinea maximă de oscilaţie a unui atom într-un solid în condiţii normale de presiune. Valoarea maximă a amplitudinii se atinge la temperaturi în apropierea punctului de topire.

În concepţia clasică, la temperaturi joase, atomii din solid se află la fundul gropii de potenţial (fig. 10.37). Când se află la temperatura T, energia medie a oscilatorului este kT. Atomul oscilează în interiorul gropii de potenţial, dar din cauza interacţiunii cu atomii vecini, oscilaţiile nu mai sunt strict armonice. Pentru a evalua valoarea lui x corespunzătoare unor temperaturi apropiate de cea de topire T_t, considerăm că la temperatura critică T_c energia termică medie este de acelaşi ordin de mărime cu energia potenţială de legătură, $kT_c \sim \varepsilon$. Pe de altă parte, se constată experimental că temperatura de topire este apropiată de temperatura punctului triplu şi este aproximativ egală cu 1/2 din temperatura critică.

Deci o estimare doar ca ordin de mărime ne conduce la relaţia

(10.91) $$kT_t = \frac{1}{2}kT_c \approx \frac{1}{2}\varepsilon.$$

Utilizând expresia energiei medii din relaţia (10.91) obţinem

(10.92) $$12Z\varepsilon\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 \approx \frac{1}{2}\varepsilon$$

şi de aici, considerând Z = 10, putem evalua raportul $\frac{x}{r_0} \approx \sqrt{\frac{1}{240}} \approx 0,06$. Deci, pentru un cristal molecular, în care energia potenţială de interacţiune este dată de un potenţial Lennard-Jones de tip (6-12), amplitudinea maximă a oscilaţiilor (în apropierea temperaturii de topire) este mai mică decât 1/10 din distanţa interatomică ($x < \frac{1}{10} r_0$).

Pentru cristale ionice, covalente sau metalice, raportul dintre temperatura de topire (apropiată de temperatura punctului triplu) şi mărimea ε/k nu mai este 1/2, ci 1/4 sau 1/5 (pentru metale). Dacă acest raport, $T_t/(\varepsilon/k)$, ar varia între 1 şi 10, raportul x/r_0 ar varia între 1/10 şi 1/35. Deci, amplitudinile cu care oscilează atomii într-un cristal sunt mici în comparaţie cu distanţele interatomice, chiar în apropierea temperaturii de topire, dar interacţiunea cu atomii vecini determină caracterul anarmonic al oscilaţiilor. După cum vom arăta în cele ce urmează, anarmonicitatea oscilaţiilor explică dilatarea termică a corpurilor.

b) Experimental se constată că prin încălzirea unui solid (sub formă de bară sau fir) de la temperatura T_0 până la temperatura T, acesta îşi măreşte (sunt şi excepţii) lungimea de la l_0 la l, după legea

$$l = l_0[1 + \alpha(T - T_0)].$$

Notând $l - l_0 = \Delta l$ şi $T - T_0 = \Delta T$ obţinem expresia coeficientului de dilatare liniară α la presiune constantă (de obicei presiunea atmosferică)

(10.93) $$\alpha = \frac{1}{l_0}\left(\frac{\Delta l}{\Delta T}\right)_p \quad \text{sau} \quad \alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p$$

În cazul dilatării în volum se cunoaşte expresia

(10.94) $$V = V_0(1 + \alpha_V \cdot \Delta T)$$

în care

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

este coeficientul de dilatare în volum. Având în vedere faptul că în cazul unui solid în formă de cub $V_0 = l_0^3$ rezultă (neglijând termenii care conţin pe α^2) că $\alpha_V = 3\alpha$. Valorile experimentale cunoscute pentru α sunt de ordinul 10^{-5} - 10^{-3} K^{-1}. Pentru a explica fenomenul de dilatare termică să încercăm o corelare a coeficientului de dilatare cu expresia energiei potenţiale de interacţiune $V(r)$.

De la început trebuie subliniat faptul că un solid în care atomii ar executa numai oscilaţii perfect armonice, într-o groapă de potenţial parabolică, n-ar prezenta fenomene de dilatare termică. Creşterea amplitudinilor oscilaţiilor n-ar duce la schimbarea poziţiei lor de repaus, din nodurile

rețelei cristaline. Dacă groapa de potențial este nesimetrică (fig.10.38.b), atunci o creștere a amplitudinii de oscilație duce la o creștere a distanței interatomice, deci la o dilatare a corpului. Nesimetria curbei $V(r)$ exprimă faptul că este mai greu să apropii doi atomi unul de altul, decât să-i faci să se îndepărteze.

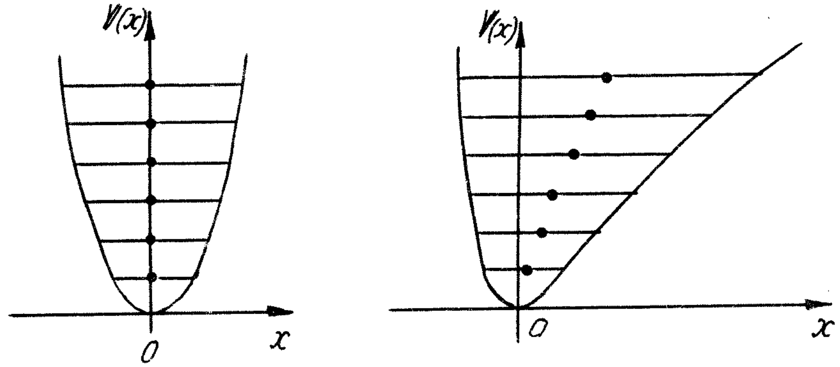


Fig. 10.38

Pentru a calcula valoarea coeficientului de dilatare liniară α (sau în volum $\alpha_V = 3\alpha$) trebuie să luăm în considerare tocmai nesimetria gropii de potențial, fapt neglijat până acum. Notând cu r_0 valoarea lui r corespunzătoare minimului curbei $V(r)$, aceasta înseamnă că r_0 reprezintă distanța între doi atomi vecini la temperatura T = 0K. Deplasarea față de poziția de echilibru o notăm cu $x = r - r_0$ și astfel putem reprezenta funcția $V(r)$ (fig.10.39) într-un sistem de axe cu originea în punctul de minim al curbei. Procedeul aplicat în continuare va fi următorul. Vom afla limitele lui x între care oscilează o pereche de atomi, când energia lor este dată, iar apoi

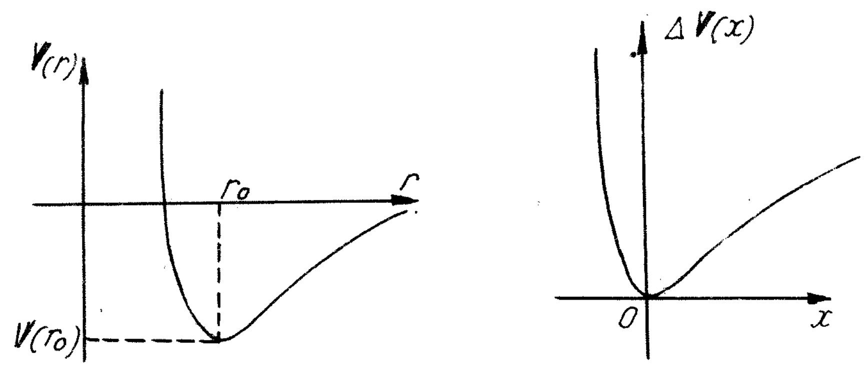


Fig. 10.39

vom calcula valoarea medie $\bar{x}$. Deoarece elongația pozitivă este mai mare decât cea negativă, valoarea medie $\bar{x}$ va fi diferită de zero. Raportul $\bar{x}/r_0$ reprezintă tocmai dilatarea liniară totală ($\Delta l/l_0 = \alpha\Delta T$) între o pereche de atomi, când solidul este încălzit cu ΔT grade. Prin diferențiere în raport cu T vom obține coeficientul de dilatare liniară α. Procedeul este doar aproximativ deoarece nu ia în considerare prezența atomilor vecini, dar este suficient de bun pentru a prevedea ordinul de mărime al coeficientului de dilatare α.

Potențialul parabolic neputând furniza date privind dilatarea, vom utiliza un potențial Lennard-Jones de tip (6-12) care descrie suficient de bine interacțiunile din cristalele moleculare și dă o primă aproximație pentru interacțiunile din cristalele metalice, dar fără a avea o justificare fizică riguroasă pentru acest din urmă caz.

Ca să punem în evidență termenul armonic, proporțional cu x^2 (în coordonatele cu originea în punctul de minim al curbei de potențial din fig. 10.39.b) și termenul anarmonic suplimentar, proporțional cu x^3, vom dezvolta în serie potențialul $V(r)$ în apropierea punctului de minim. După teorema lui Taylor, o funcție care în punctul $r = r_0$ are valoarea $V(r_0)$, într-un punct oarecare, apropiat, va avea valoarea

(10.95) $$V(r) = V(r_0) + (r - r_0)\left(\frac{dV(r)}{dr}\right)_{r=r_0} + \frac{(r-r_0)^2}{2!}\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0} + \frac{(r-r_0)^3}{3!}\left(\frac{d^3V(r)}{dr^3}\right)_{r=r_0} + \dots$$

Dacă r_0 corespunde minimului lui $V(r)$, derivata de ordinul întâi se anulează și obținem

(10.96) $$V(r) - V(r_0) = \frac{x^2}{2!}\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0} + \frac{x^3}{3!}\left(\frac{d^3V(r)}{dr^3}\right)_{r=r_0} + \dots$$

în care am notat, ca și mai sus, $r - r_0 = x$, pentru a trece în noul sistem de coordonate (fig.10.39.b).

Alegem pentru $V(r)$ expresia potențialului Lennard-Jones (6-12)

(10.97) $$V(r) = 12\varepsilon\left[\frac{1}{12}\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \frac{1}{6}\left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right]$$

ale cărui derivate sunt (vezi § 10.9.4).

$$\frac{d^2V(r)}{dr^2} = \frac{12\varepsilon}{r_0^2}\left[13\left(\frac{r_0}{r}\right)^{14} - 7\left(\frac{r_0}{r}\right)^{8}\right]$$

și

(10.98) $$\left(\frac{d^2V(r)}{dr^2}\right)_{r=r_0} = \frac{72\varepsilon}{r_0^2}$$

iar

$$\frac{d^3V(r)}{dr^3} = -\frac{12\varepsilon}{r_0^3}\left[13\cdot 14\left(\frac{r_0}{r}\right)^{15} - 7\cdot 8\left(\frac{r_0}{r}\right)^{9}\right]$$

şi

(10.99) $$\left(\frac{d^3V(r)}{dr^3}\right)_{r=r_0} = -\frac{1512\varepsilon}{r_0^3}.$$

Introducând aceste valori în expresia (10.96) obţinem valoarea creşterii energiei potenţiale interatomice în raport cu valoarea ei minimă:

(10.100) $$V(r) - V(r_0) = \Delta V(x) = 36\varepsilon\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 - 252\varepsilon\left(\frac{x}{r_0}\right)^3.$$

Chiar dacă neglijăm termenii la puteri mai mari de 3, aproximaţia este suficient de bună când $x/r_0 \approx 0{,}1$. Amplitudinea x nu este mai mare nici în apropierea temperaturii de topire, după cum am arătat mai sus. Contribuţia termenului anarmonic (în x^3) se vede clar şi din reprezentarea grafică a expresiei lui $\Delta V(x)$ în funcţie de (x/r_0), din fig.(10.40). Să rezolvăm ecuaţia (10.100) în cazul când $\Delta V(x)$ are o valoare cunoscută E_1, reprezentând energia totală, cinetică şi potenţială, a sistemului format din doi atomi. Deci

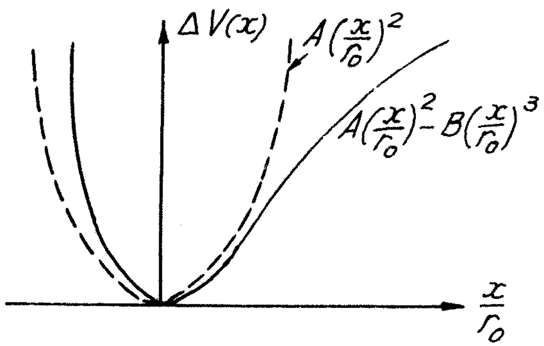


Fig. 10.40

(10.101) $$E_1 = A\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 - B\left(\frac{x}{r_0}\right)^3,$$

în care am introdus pentru uşurinţa scrierii, constantele $A = 36\varepsilon$ şi $B = 252\varepsilon$. Putem rezolva această ecuaţie prin aproximaţii succesive. Întâi neglijăm complet termenul al doilea, $B\left(\frac{x}{r_0}\right)^3$, şi obţinem

(10.102) $$\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 = \frac{E_1}{A} \text{ sau } \left(\frac{x}{r_0}\right)_1 = +\sqrt{\frac{E_1}{A}} \text{ şi } \left(\frac{x}{r_0}\right)_2 = -\sqrt{\frac{E_1}{A}}.$$

Acum putem utiliza această valoare aproximativă a lui x/r_0 pentru a calcula al doilea termen. Scriem ecuaţia completă sub forma

(10.103) $$E_1 = A\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 - B\left(\frac{x}{r_0}\right)^2\left(\frac{x}{r_0}\right) = \left(\frac{x}{r_0}\right)^2\left[A - B\left(\frac{x}{r_0}\right)\right].$$

De aici

$$\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 = \frac{E_1}{A - B\left(\frac{x}{r_0}\right)} = \frac{E_1}{A \mp B\sqrt{\frac{E_1}{A}}}$$

şi cele două soluţii ale ecuaţiei sunt

(10.104) $$\left(\frac{x}{r_0}\right)_{1,2} = \pm\left(\frac{E_1}{A \mp B\sqrt{\frac{E_1}{A}}}\right)^{1/2} \text{ şi } \left(\frac{x}{r_0}\right)_{3,4} = \left(\frac{E_1}{A \mp B\sqrt{\frac{E_1}{A}}}\right)^{1/2}.$$

Utilizând dezvoltarea în serie

$$\frac{1}{1\pm x} = 1 \mp \frac{1}{2}x + \ldots$$

rezultă

(10.105) $$\left(\frac{x}{r_0}\right)_{1,2} = \left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{1 \mp \frac{B}{A}\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}}\right)^{1/2} = \left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\frac{1}{\sqrt{1 \mp B\frac{E_1^{1/2}}{A^{3/2}}}} =$$

$$= \left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left[1 \pm \frac{1}{2}B\frac{E_1^{1/2}}{A^{3/2}} + \ldots\right]$$

şi analog

(10.106) $$\left(\frac{x}{r_0}\right)_{3,4} = -\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left[1 \pm \frac{1}{2}B\frac{E_1^{1/2}}{A^{3/2}} + \ldots\right].$$

După cum se vede şi din figura 10.40, ecuaţia (10.101) este satisfăcută numai de soluţiile

(10.107) $$\left(\frac{x}{r_0}\right)_1 = \left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left[1 + B\frac{1}{2}\frac{E_1^{1/2}}{A^{3/2}} + \ldots\right] \text{ şi}$$

(10.108) $$\left(\frac{x}{r_0}\right)_2 = -\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\left[1 - B\frac{1}{2}\frac{E_1^{1/2}}{A^{3/2}} + \ldots\right].$$

Valoarea lor medie se află prin adunare şi împărţire la 2:

(10.109) $$\left(\frac{\bar{x}}{r_0}\right) = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{x}{r_0}\right)_1 + \left(\frac{x}{r_0}\right)_2\right] = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{E_1}{A}\right)^{1/2}\cdot\frac{B\cdot E_1^{1/2}}{A^{3/2}}\right] = \frac{B\cdot E_1}{2A^2}.$$

Introducând aici valorile lui A şi B găsim pentru $\bar{x}$ expresia

(10.110) $$\left(\frac{\bar{x}}{r_0}\right) = \frac{252\,\varepsilon E_1}{2(36\varepsilon)^2} = \frac{7}{72}\cdot\frac{E_1}{\varepsilon}.$$

Aceasta reprezintă, cum am mai precizat, dilatarea totală corespunzătoare energiei E_1 a atomilor care oscilează. Coeficientul de dilatare liniară α este dat de derivata în raport cu temperatura a acestei mărimi

$$\alpha = \frac{7}{72\varepsilon} \cdot \frac{dE_1}{dT}. \qquad (10.111)$$

Deoarece E_1 este energia unui singur atom care oscilează pe o singură direcţie, iar căldura molară la presiune constantă Cp este $C_p = \frac{dE}{dT}$, în care E este energia medie a N_A atomi, care oscilează pe trei direcţii, rezultă că $E_1 = \frac{E}{3N_A}$ şi $C_p = 3N_A \frac{dE_1}{dT}$. Ca urmare coeficientul de dilatare capătă expresia

$$\alpha = \frac{7}{72\varepsilon} \cdot \frac{C_p}{3N_A}. \qquad (10.112)$$

Introducând valorile cunoscute ale lui ε şi C_p, obţinem pentru α o valoare de acelaşi ordin de mărime cu cele măsurate în cazul diferitelor substanţe solide. Într-adevăr, la temperaturi ridicate, unde este valabilă legea clasică a echipartiţiei energiei pe grade de libertate, căldura molară a corpurilor solide este aproximativ egală cu 3R (legea Dulong-Petit), iar diferenţa dintre C_p şi C_v este mică. Înlocuind valoarea lui $C_p \approx C_v \approx 3N_A \cdot k$, rezultă pentru α expresia

$$\alpha \cong \frac{7}{72\varepsilon} \cdot \frac{3N_A k}{3N_A} \cong \frac{7}{72} \cdot \frac{k}{\varepsilon} \cong \frac{1}{10}\frac{k}{\varepsilon}. \qquad (10.113)$$

Această relaţie este valabilă în cazul cristalelor moleculare, pentru care este valabil potenţialul Lennard-Jones, dar şi în cazul metalelor, deşi nu avem o justificare în favoarea utilizării acestui tip de potenţial. Erorile care se fac nu sunt prea mari dacă urmărim numai evaluarea ordinului de mărime pentru α. Am văzut că între raportul k/ε şi temperatura de topire există relaţia empirică aproximativă, $k/\varepsilon \approx 1/2T_t$, iar temperatura de topire pentru majoritatea metalelor este de ordinul 1000-2000 K, deci coeficientul de dilatare liniară este $\alpha \approx 10^{-5}K^{-1}$. Pentru argon $\frac{k}{\varepsilon} \approx \frac{1}{150}$, de unde rezultă $\alpha \approx 10^{-3}K^{-1}$. Ambele valori ale lui α, pentru argon şi pentru metale, concordă ca ordin de mărime cu valorile determinate experimental. Aceasta este o dovadă că am identificat corect mecanismul dilatării termice a solidelor. Pentru un calcul riguros trebuie însă luate în considerare şi alte aspecte.

Datorită anizotropiei cristalelor, coeficientul de dilatare liniară α poate să varieze cu direcţia cristalografică. Astfel, dacă unui monocristal i se dă forma de sferă, după încălzire el devine un elipsoid cu trei axe de simetrie care sunt determinate de axele principale ale cristalului. Coeficienţii de dilatare termică după cele trei axe cristalografice se numesc

coeficienţi principali de dilatare (α_1, α_2, α_3), iar coeficientul de dilatare în volum este $\gamma = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$. În cazul cristalelor cu simetrie cubică, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$ şi $\gamma = 3\alpha$.

Coeficienţii de dilatare termică depind de temperatură în acelaşi mod ca şi capacitatea calorică; la temperaturi joase α şi γ scad cu micşorarea temperaturii proporţional cu T^3 şi tind la zero dacă $T \to 0K$. Aceasta se explică prin faptul că atât dilatarea termică cât şi capacitatea calorică se explică prin oscilaţiile anarmonice ale atomilor.

Conform legii lui Grüneisen, pentru o anumită substanţă raportul dintre coeficientul de dilatare termică şi căldura atomică a solidului este o mărime constantă, ce nu depinde de temperatură

$$\frac{\gamma}{C} = \text{const}.$$

Cu titlu informativ, dăm câteva exemple de valori ale coeficientului de dilatare liniară: pentru Al, $\alpha = 26 \cdot 10^{-6}K^{-1}$, pentru Fe, $\alpha = 12 \cdot 10^{-6}K^{-1}$. Există şi substanţe cu un coeficient de dilatare foarte mic (de exemplu pentru cuarţ, $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6}K^{-1}$ iar pentru aliajul invar (36% Ni-Fe), $\alpha = 1 \cdot 10^{-6}K^{-1}$.

10.11. Proprietăţi mecanice ale solidelor

10.11.1. Generalităţi

Proprietăţile mecanice - deformare, întindere, comprimare, duritate, ductilitate, rezistenţă la uzură - pot fi considerate cele mai caracteristice proprietăţi ale solidelor. Aceste proprietăţi sunt deosebit de importante în aplicaţii industriale, în construcţii de clădiri, de instalaţii etc.; este semnificativ faptul că denumirea unora dintre perioadele de referinţă în istoria civilizaţiei reflectă denumirea solidelor ale căror proprietăţi mecanice au marcat un salt definitoriu în dezvoltarea omenirii - epoca de piatră, epoca bronzului, epoca fierului.

Deformarea unui solid reprezintă schimbarea dimensiunilor sale şi deci a volumului, însoţită în cele mai multe cazuri şi de o schimbare a formei, produsă de acţiuni mecanice exterioare (tracţiune, comprimare, forfecare, lovire, torsiune), de o schimbare a temperaturii corpului (dilatare, v. § 10.10), dar şi de acţiuni electrice, magnetice (electrostricţiune, magnetostricţiune), etc. În anumite situaţii (compresie triaxială sau hidrostatică) nu se schimbă forma corpului solid.

În timpul deformării, particulele din nodurile reţelei cristaline sunt deplasate din poziţiile de echilibru iniţiale în noi poziţii. Acestei deplasări i se opun forţele de interacţiune între particule; în corpul deformat se dezvoltă *forţe interne elastice* care echilibrează forţele externe aplicate corpului.

10.11.2. Elasticitatea solidelor. Legea lui Hooke

Sub acţiunea unor forţe exterioare corpurile solide suferă *deformaţii elastice*, care dispar după suprimarea forţelor care le-au produs şi *deformaţii plastice*, care se menţin parţial şi după suprimarea forţelor. Indiferent de modul cum sunt supuse solicitărilor corpurile solide cristaline, deformările care apar se pot reduce la două tipuri de deformaţii elementare: *tracţiune* sau *întindere* (comprimare) şi *forfecare* sau *alunecare*, la care se pot reduce atât încovoierea cât şi torsiunea.

Tensiunea σ (efortul unitar) este mărimea fizică egală cu forţa elastică $\vec{F}_{el}$ pe unitatea de arie a secţiunii transversale S a corpului:

(11.114) $$\sigma = \frac{dF_{el}}{dS},$$

iar dacă forţa aplicată este constantă pe întreaga suprafaţă σ = F/S.

Tensiunea este numită *normală* dacă forţa dF_{el} este perpendiculară pe suprafaţa dS şi *tangenţială* sau de *forfecare*, dacă forţa este tangentă la suprafaţă.

De obicei deformarea se exprimă în unităţi relative,

(11.115) $$\varepsilon = \frac{x_1 - x_0}{x_0} = \frac{\Delta x}{x_0},$$

deformaţia relativă (convenţională) ε fiind definită aici în mod convenţional ca raportul dintre deformaţia absolută Δx (alungirea unui fir de exemplu) şi valoarea iniţială x_0 (lungimea iniţială a firului) ce caracterizează dimensiunile sau forma corpului.

Deformaţia reală se calculează luând la numitor nu valoarea iniţială constantă x_0 ci mărimea variabilă x ce se modifică în timpul deformării:

(11. 116) $$e = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{x} = \ln \frac{x_1}{x_0} = \ln(1+\varepsilon)$$

deoarece $x_1/x_0 = 1 + \varepsilon$. Pentru deformaţii relative mici

(11.117) $$\ln(1+\varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{3} - \ldots \approx \varepsilon$$

deci în cazul deformaţiilor mici se poate considera că ε = e.

Legea lui Hooke (Robert Hooke 1635-1703) arată că într-o deformare elastică tensiunea σ este proporţională cu alungirea relativă,

(11.118) $$\sigma = K \cdot \varepsilon$$

unde K este modulul de elasticitate (sau constanta de rigiditate elastică), egal cu tensiunea ce se dezvoltă pentru o deformare relativă egală cu unitatea. Mărimea *a* = 1/K se numeşte deformabilitatea corpului sau constanta de flexibilitate. Legea lui Hooke este valabilă numai între anumite limite bine definite (σ în interiorul domeniului de proporţionalitate).

a. *Întinderea (comprimarea)*

În cazul întinderii, o bară de lungime iniţială l_0 şi secţiune transversală S_0 se va lungi cu $l = l_1 - l_0$ sub acţiunea unei forţe normale constante F, în direcţia de acţiune a forţei şi se va contracta în direcţie perpendiculară (fig.1). Alungirea relativă sau deformarea liniară specifică medie este prin convenţie

(10.119) $$\varepsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{1}{l_0}\int_{l_0}^{l_1} dl$$

dl fiind deformaţia elementară absolută.

Considerând axa de întindere Ox şi $x_1 = l_1$, $x_0 = l_0$, $\varepsilon_x = \varepsilon$, legea lui Hooke se scrie:

(10.120) $$\sigma_x = E \cdot \varepsilon_x,$$

unde E poartă numele de *modul de elasticitate longitudinal* sau *modulul lui Young*, dependent de natura materialului.

Alungirea barei pe direcţia Ox este însoţită de contracţia transversală a barei pe direcţiile perpendiculare Oy şi Oz (Fig. 10.41). Raportul dintre contracţia transversală ($\varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon_T$) şi deformaţia longitudinală (ε_x) este o mărime constantă, μ, caracteristică materialului respectiv, numită *coeficientul lui Poisson* (coeficientul de contracţie transversală):

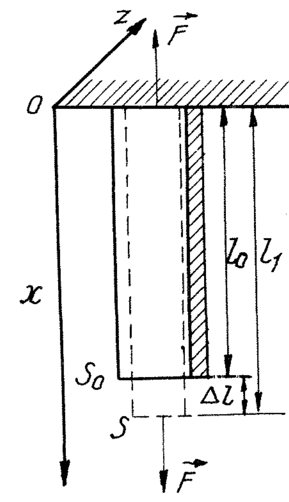


Fig. 10.41

(10.121) $$\mu = \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x}, \text{ iar } \varepsilon_y = \varepsilon_z = -\mu\varepsilon_x = -\mu\frac{\sigma_x}{E}$$

în cazul mediilor elastice şi izotrope μ ≅ 0,25, pentru materiale metalice policristaline μ ≅ 0,33 etc. După cum se poate vedea din relaţia (10.121), în timpul întinderii unei bare, contracţiile transversale sunt proporţionale cu alungirea relativă ε_x.

Deformarea volumică relativă a barei va fi

(10.122) $$\varepsilon_v = \frac{x_1 y_1 z_1 - x_0 y_0 z_0}{x_0 y_0 z_0} = \frac{x_0(1+\varepsilon_x) y_0 (1-\varepsilon_y) z_0 (1-\varepsilon_z) - x_0 y_0 z_0}{x_0 y_0 z_0} =$$
$$= (1+\varepsilon_x)(1-\varepsilon_y)(1-\varepsilon_z) - 1 = (1+\varepsilon_x)(1-\mu\varepsilon_x)^2 - 1,$$

unde s-a ţinut cont de relaţiile de definiţie de forma (10.119) şi de (10.121), iar x_1, y_1, z_1, reprezintă dimensiunile barei solicitate la întindere şi x_0, y_0, z_0 - dimensiunile iniţiale ale barei nedeformate. Dacă ţinem cont de faptul că $\varepsilon_x = \sigma/E$ este în general foarte mic (E are valori de ordinul $10^{11}N/m^2$ la metale, după cum se vede din tabelul 10.8), putem neglija puterile lui ε_x şi obţinem

(10.123) $$\varepsilon_V \cong \varepsilon_x(1-2\mu).$$

Volumul final al barei este

(10.124) $$V_1 = V_0 + \varepsilon_V \cdot V_0 = V_0 + (1-2\mu)\cdot \frac{\sigma_x}{E}\cdot V_0 = V_0 + \Delta V,$$

fiind mai mare decât cel iniţial deoarece $\mu < 0{,}5$ ceea ce se confirmă experimental.

TABELUL 10.8

Modulul de elasticitate la metale

Tipul de reţea	Metalul	Modul de elasticitate longitudinală $E(10^9 N/m^2)$		Modul de elasticitate transversală $G(10^9 N/m^2)$	
		Monocristale	Policristale	Monocristale	Policristale
c.f.c.	Aluminiu Cupru	75,537 190,314	70,632 118,701	28,449 75,537	26,487 43,164
c.v.c.	Fier	284,490	203,934	115,758	82,404
h.c.	Magneziu Zinc	50,423 123,900	44,143 98,100	17,850 48,755	17,658 26,297

b. *Deformaţia unghiulară, de forfecare* sau de alunecare se manifestă prin modificarea unghiurilor dintre elementele liniare ale unui corp (fig.10.42). Notând cu α (unghi de alunecare) valoarea unghiulară cu care se modifică unghiul drept, *lunecarea specifică* se defineşte prin relaţia

(10.125) $$\gamma = \frac{\Delta l}{l_0} = \mathrm{tg}\,\gamma$$

Una dintre direcţiile de forfecare se consideră, prin convenţie, pozitivă şi cea opusă - negativă.

Pentru deformări mici $\mathrm{tg}\,\gamma \approx \gamma$ şi legea lui Hooke se scrie

(10.126) $$\tau = G\cdot\gamma,$$

unde G este modulul de forfecare iar τ este tensiunea aplicată. Deformaţia

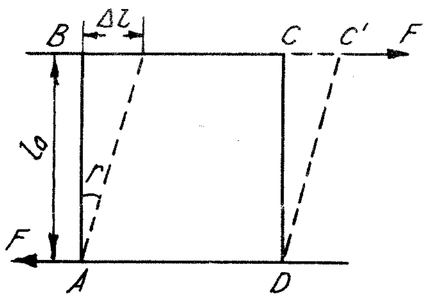


Fig. 10.42

de forfecare poate fi privită ca o întindere pe o diagonală (AC) şi o comprimare pe cealaltă, tensiunile de întindere şi de comprimare fiind, respectiv $+\tau$ şi $-\tau$; se pot aplica apoi legile prezentate în paragraful anterior. Proiecţia forţelor F pe direcţia AC este $2F\cdot\cos 45$, iar pe direcţia BD este $(-2F\cdot\cos 45)$. Rezultanta lor este $\pm F\sqrt{2}$. Aria secţiunii diagonale la care se raportează aceste forţe este $S_0\sqrt{2}$, de unde rezultă

(10.127) $$\sigma = \frac{\pm F\sqrt{2}}{S_0\sqrt{2}} = \pm\frac{F}{S_0} = \pm\tau.$$

Alungirea diagonalei AC este $\pm\Delta l\cdot\cos 45 = \pm\Delta l\cdot\sqrt{2}/2$, iar alungirea ei relativă este:

(10.128) $$\varepsilon_{AC} = \pm\frac{\Delta l\cdot\sqrt{2}/2}{l_0\sqrt{2}} = \pm\frac{\Delta l}{2l_0} = \pm\frac{\gamma}{2}.$$

Această alungire a diagonalei AC se compune din alungirea sub acţiunea efortului unitar $\sigma = \tau$ şi din cea datorită comprimării transversale (Poisson) cu $\sigma = -\tau$ pe direcţia BD, dată de relaţia

(10.129) $$\frac{\Delta l_\perp}{l_{0\perp}} = -\mu\cdot\frac{\sigma}{E} = -\mu\cdot\frac{\tau}{E},$$

cu semn schimbat. Rezultă că alungirea relativă a diagonalei AC se poate scrie

$$\varepsilon_{AC} = \frac{\gamma}{2} = \frac{\tau}{E} + \frac{\mu\tau}{E} = (1+\mu)\frac{\tau}{E}.$$

Întrucât $\tau = G\gamma$, rezultă că

(10.130) $$\frac{\tau}{2G} = (1+\mu)\frac{\tau}{E} \quad \text{sau} \quad G = \frac{E}{2(1+\mu)}.$$

c. *Întinderea sau comprimarea pe toate trei direcţiile*

Această stare de deformare a solidelor se poate obţine sub acţiunea unei presiuni hidrostatice. Admitem că în întreg corpul presiunea (compresiunea) este omogenă, toate părţile corpului fiind în echilibru static. Să alegem un punct 0 în interiorul solidului şi să construim un cub infinit mic cu muchiile paralele cu trei axe reciproc perpendiculare (O_x, O_y, O_z), aşa ca în figura 10.43. Să indicăm prin cifrele 1,2,3 axele sistemului de coordonate, pentru uşurinţa notaţiilor.

La echilibru, forţele ce se aplică feţelor opuse sunt egale, aşa încât este suficient să examinăm forţele ce acţionează în direcţia celor trei axe de coordonate.

Putem descompune fiecare tensiune ce acţionează asupra a trei feţe neparalele ale cubului într-o componentă normală şi două tangenţiale, adică situate în una din feţele considerate.

Notăm cu σ_{ij} componenta tensiunii aplicate în direcţia i pe faţa perpendiculară la axa j. Mărimile σ_{11}, σ_{22}, σ_{33} sunt tensiuni normale de întindere sau de compresie, iar cele de tipul σ_{12}, σ_{21}, σ_{32} sunt tensiuni tangenţiale (de alunecare). Astfel, într-un punct starea de tensiune e caracterizată prin 9 componente σ_{ij}, care sunt componentele unui tensor de ordinul doi, tensorul tensiunilor mecanice

$$T_0 = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \qquad (10.131)$$

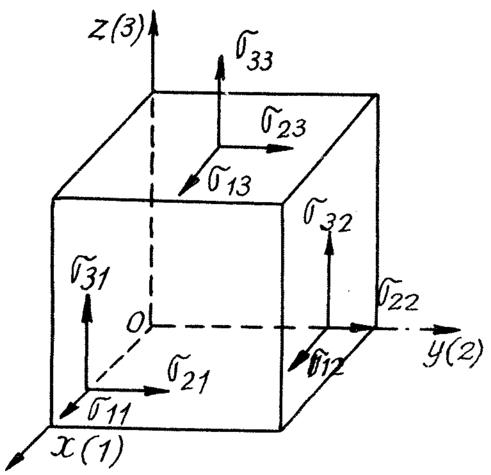


Fig. 10.43

Cubul elementar fiind în stare de echilibru şi tensiunea fiind omogenă, examinând momentele de rotaţie în jurul unei axe oarecare se poate arăta că $\sigma_{23} = \sigma_{32}$, $\sigma_{31} = \sigma_{13}$ şi $\sigma_{12} = \sigma_{21}$. Rezultă că din cele nouă componente numai şase sunt independente şi deci tensorul este simetric, componentele sale simetrice în raport cu diagonala principală fiind egale între ele ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$).

Coeficientul de flexibilitate se defineşte ca fiind raportul între tensiunile tangenţiale maxime şi tensiunile normale maxime. Cu cât acest coeficient este mai mic, cu atât corpul e mai rigid.

Tensiunile transversale pot produce deformarea plastică, iar cele normale produc ruptura legăturilor interatomice, conducând la fragilitatea solidului.

10.11.3. Curbe tensiune - deformaţie

Comportarea unui material sub acţiunea unor forţe exterioare poate fi descrisă cu ajutorul curbelor tensiune-deformaţie, curbe caracteristice care traduc relaţia ce există între efortul unitar (tensiunea unitară) ce apare în solid sub acţiunea unei forţe exterioare şi deformaţia relativă ε.

În figura 10.44 se reprezintă o curbă tensiune-deformaţie obţinută la tracţiunea uniaxială a unei epruvete sub formă de bară cilindrică.

Tensiunea corespunzătoare punctului A se numeşte *limită de proporţionalitate*, σ_p şi este tensiunea până la care între tensiune şi deformaţie există proporţionalitate, conform legii lui Hooke (10.120).

Tensiunea corespunzătoare punctului B se numeşte *limită de elasticitate*, σ_e, comportarea materialului până în acest punct fiind încă elastică. Limita de elasticitate admisă în tehnică corespunde unei deformaţii

permanente de 0,02% şi se notează cu $\sigma_{0,02}$. În continuare, alungirea începe să crească foarte rapid chiar pentru creşteri mici ale efortului.

Punctului C îi corespunde tensiunea σ_c, la care practic începe deformarea plastică (curgerea) materialului; σ_c poartă numele de *tensiune de curgere* sau *limită de curgere aparentă* (σ_c se defineşte în tehnică prin tensiunea necesară pentru a produce o deformaţie permanentă egală cu 0,2%).

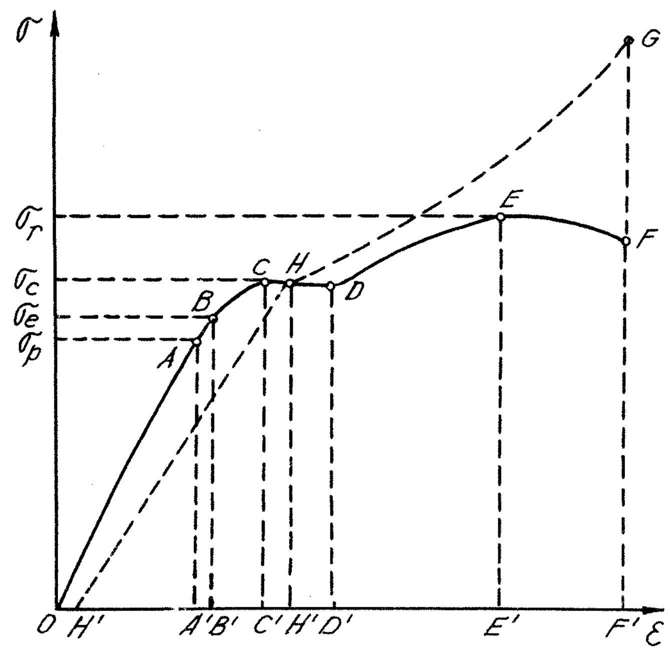


Fig. 10.44

Între C şi D (la materiale cum ar fi oţelurile cu conţinut scăzut de carbon) curba caracteristică are un traseu aproape orizontal, uneori sinuos, porţiunea CD fiind numită *palier de curgere* (zonă de fluiditate). Porţiunea DE a curbei, crescătoare, se numeşte *zonă de întărire*. Tensiunea maximă σ_r corespunzătoare punctului E se numeşte *rezistenţă de rupere*. În această zonă epruveta se subţiază mult, se produce o gâtuitură a ei şi apoi se rupe. La deformări mai mari decât cele corespunzătoare punctului E, se produce o scădere aparentă a efortului unitar, calculat în raport cu secţiunea iniţială, S_0 a epruvetei nedeformate. În realitate, în timpul întinderii epruvetei aceasta se subţiază şi îşi micşorează aria secţiunii transversale. Dacă se calculează efortul unitar ($\sigma' = F/S'$) în funcţie de noua secţiune (S') a epruvetei, se obţine curba punctată HG.

Când se aplică o forţă de întindere mare, astfel încât efortul unitar să depăşească limita de elasticitate a materialului respectiv ($\sigma > \sigma_e$), după încetarea acţiunii exterioare se produce o deformaţie plastică; epruveta nu revine în starea iniţială urmând curba HCBAO ci după dreapta HH' reprezentată punctat în figura 10.44, epruveta păstrând o alungire relativă remanentă $\Delta l/l_0 = |OH'|$.

În funcţie de aspectul curbei tensiune-deformaţie există mai multe categorii de materiale: *materiale elastice* - în cazul cărora zona deformaţiilor elastice este mare, *materiale plastice* - în care predomină regiunea deformaţiilor plastice, *materiale ductile* sau tenace (cum ar fi cuprul, aluminiul,

oţelul) care prezintă deformaţii plastice mari înainte de rupere, *materiale fragile* sau casante (sticla, betonul, fonta) - la care deformaţia plastică ce precede ruperea este foarte mică, curba tensiune - deformaţie terminându-se în zona AB prin rupere, iar zona BE lipsind, *materiale vâscoase* - care prezintă o zonă mare de curgere (fluiditate) înainte de rupere, etc.

Proprietăţile mecanice ale materialelor depind de natura materialului, de condiţiile de preparare şi de condiţiile în care se fac determinările (presiune, temperatură etc.).

10.11.4. Interpretarea cinetico-moleculară a deformaţiilor mecanice ale solidelor

Comportarea elastică sau plastică a unui solid este determinată de interacţiunea dintre atomii reţelei cristaline, situaţi la anumite distanţe în reţea. Când un cristal este supus unei tensiuni externe, distanţele dintre atomi devin mai mari şi atomii se deplasează din poziţiile lor de echilibru din cristal. Aceasta distruge echilibrul dintre forţele de respingere şi cele de atracţie ce caracterizează starea de echilibru a atomilor în reţea şi conduce la apariţia unor forţe interne ce tind să readucă atomii spre poziţiile lor iniţiale de echilibru. Valoarea acestor forţe, corespunzătoare unităţii de suprafaţă a secţiunii transversale a cristalului se numeşte efort unitar.

Să prezentăm în figura 10.45 energia de interacţiune $V(r)$ a două particule (A şi B) din reţeaua cristalină a solidului în funcţie de distanţa r dintre ele. Când particula B este deplasată cu o distanţă x faţă de poziţia sa de echilibru, adică atunci când distanţa dintre particule creşte de la r_0 la $r = r_0 + x$, energia particulelor creşte şi ea. Se poate calcula modificarea energiei potenţiale $V(x) = V(r) - V(r_0)$ dacă se dezvoltă $V(r)$ în serie Taylor de puteri ale lui x

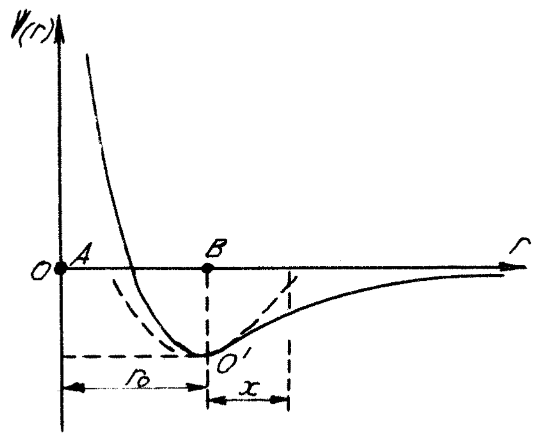


Fig. 10.45

(10.132) $$V(x) = \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_0 x + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial r^3}\right)_0 x^3 + \ldots$$

Menţinând numai termenul de ordinul doi al seriei şi neglijându-i pe cei de ordin superior şi ţinând cont că în punctul O' (de minim al energiei potenţiale) $(\partial V/\partial r)_0 = 0$, obţinem:

(10.133) $$V(x) \cong \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_0 x^2 = \frac{1}{2}\beta x^2$$

unde β reprezintă rigiditatea corpului. Grafic, această dependenţă aproximativă, reprezentată de ecuaţia (10.133) este o parabolă, desenată punctat în fig. 10.45. Forţa ce apare între particulele A şi B atunci când distanţa între ele se schimbă cu x (datorită deformării corpului) este

(10.134) $$f = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} = -\beta \cdot x.$$

Observăm că forţa f depinde linear de x şi este îndreptată către poziţia de echilibru, după cum indică semnul -. Se ştie că un corp care este supus acţiunii unei astfel de forţe oscilează armonic; o astfel de forţă este numită armonică, iar relaţia (10.134) se numeşte aproximaţia armonică.

Considerăm că o sarcină F se aplică unei bare cu secţiunea transversală S şi lungimea L. Această forţă schimbă cu x distanţa dintre două plane atomice vecine A şi B, producând deci o alungire a barei cu ΔL (fig. 10.46). Prin reacţiune, forţa F va fi echilibrată de o forţă internă

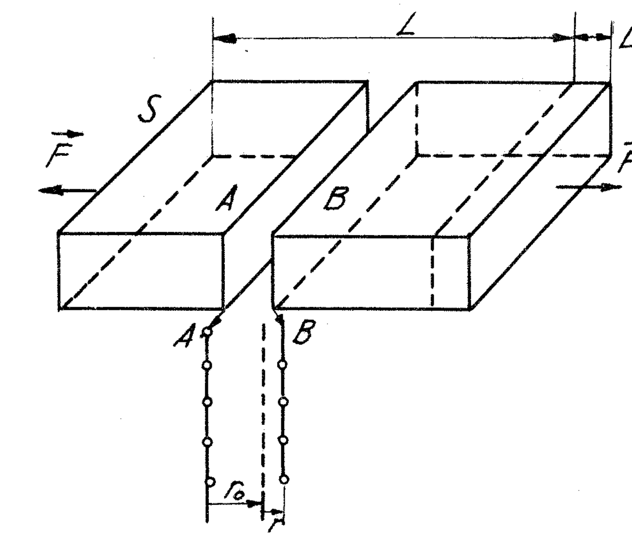


Fig. 10.46

(10.135) $$F_{int} = Nf = N\beta x$$

unde N este numărul de particule din stratul atomic de arie S. Tensiunea care apare în bara alungită va fi $\sigma = F_{int}/S = N\beta x/S = cx$, unde $c = N\beta/S$. Înmulţind şi împărţind partea dreaptă a acestei relaţii cu r_0 = distanţa între planele atomice, obţinem

(10.136) $$\sigma = c \cdot r_0 \frac{x_0}{r_0} = E \cdot \varepsilon \quad \text{unde} \quad E = \frac{N}{S}\beta r_0.$$

În această relaţie E este modulul de elasticitate sau modulul Young, iar $\varepsilon = x/r_0$ reprezintă schimbarea relativă a parametrului reţelei cristaline în direcţia forţei externe $\vec{F}$. Notând cu N' - numărul de straturi atomice conţinute în proba de lungime L, obţinem:

$$\varepsilon = \frac{x}{r_0} \cdot \frac{N'}{N'} = \frac{\Delta L}{L}, \qquad (10.137)$$

adică ε reprezintă şi alungirea relativă a probei sub acţiunea unei tracţiuni externe.

Din forma (10.136) rezultă că atât timp cât rămâne valabilă aproximaţia armonică (adică atât timp cât forţele ce acţionează între particulele corpului ca rezultat al deformării român funcţii liniare de distanţa dintre particule), tensiunea σ ce apare în corp va rămâne proporţională cu deformarea relativă a corpului. Se respectă în aceste condiţii legea Hooke, $\sigma = E \cdot \varepsilon$. Subliniem faptul că legea Hooke este valabilă numai atât timp cât este valabilă aproximaţia armonică, adică numai pentru deformaţii relative ε destul de mici (v. şi § 10.10.3).

Semnificaţia fizică a modulului de elasticitate este destul de evidentă din formula (10.136): modulul de elasticitate este numeric egal cu tensiunea care ar fi capabilă să producă o alungire $\Delta L = L$ a probei, cu condiţia ca legea Hooke să rămână valabilă şi proba să nu fie distrusă. De fapt, nici un material real, cu excepţia cauciucului, nu poate suferi astfel de deformaţii.

Modulul de elasticitate al solidelor este totuşi foarte mare (de ordinul 10^{10} - 10^{11} Pa) datorită faptului că forţele de legătură sunt foarte puternice în solide. Pentru unele cristale valoarea modulului de elasticitate depinde puternic de direcţia în care este deformată reţeaua - spunem că aceste cristale sunt anizotrope.

În toate cazurile când tensiunile depăşesc limita de proporţionalitate, pot exista deformaţii reziduale ale cristalelor. Când planele atomice sunt trase destul de departe unele de altele, astfel încât forţele de coeziune să nu mai poată compensa tensiunea externă, cristalul se va rupe. Defectele cristaline ale reţelei favorizează acest efect, *ruperea* având loc în special în planele cu dislocaţii.

Deformarea plastică poate să rezulte numai în urma unor tensiuni de forfecare care sunt capabile să deplaseze unele părţi ale cristalului în raport cu altele, fără a distruge legăturile dintre ele.

O astfel de deplasare a planelor cristaline, numită alunecare, stă la baza proceselor de deformare plastică (curgere) a materialelor cristaline. În Fig. 10.47 se arată schematic cum se poate produce deformarea reziduală a unei reţele cristaline plane sub acţiunea unei forţe de forfecare F. Atât timp cât limita de elasticitate nu este depăşită (fig.10.47.b) cristalul suferă deformaţii elastice, cu tensiunea tangenţială τ crescând proporţional cu deformarea relativă de forfecare γ (conform relaţiei $\tau = G \cdot \gamma$, G fiind modulul de

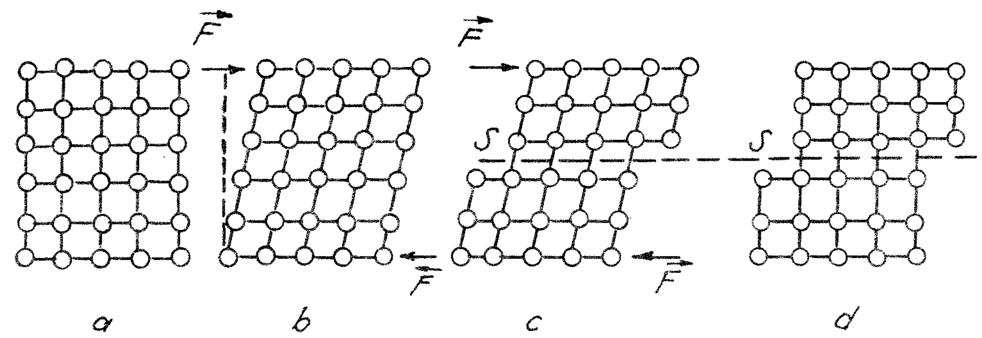


Fig. 10.47

forfecare). După ce cristalul este scos de sub acţiunea sarcinii externe atomii se reîntorc în poziţiile lor iniţiale. Când se depăşeşte limita de elasticitate, o parte a cristalului se deplasează în raport cu alta în lungul unor plane cristaline, S, numite plane de alunecare (aşa ca în fig. 10.47.c şi d). Deplasarea se poate face cu mai multe constante de reţea, aşa încât atunci când se înlătură sarcina externă, tensiunile elastice din reţea nu mai pot readuce planele atomice în poziţia iniţială şi o parte a cristalului rămâne deplasată în raport cu cealaltă. Astfel de deplasări mici, ireversibile, care au loc în lungul a numeroase plane de alunecare se sumează şi produc o deformare reziduală a cristalului în ansamblu.

10.12. Solide necristaline

10.12.1. Proprietăţi generale şi structura substanţelor amorfe

Substanţele amorfe nu au structură cristalină în stare condensată dar, spre deosebire de lichide, posedă elasticitate a formei (au modulul de forfecare diferit de zero). De exemplu sulful, sticla, glicerina, seleniul şi mulţi polimeri pot exista în stare amorfă.

Unele lichide pot trece în stare de solid amorf prin procesul de vitrificare; o astfel de tranziţie a unei substanţe din stare de lichid în stare de solid amorf printr-o schimbare a temperaturii sau presiunii se numeşte *vitrificare structurală*. În timpul procesului de vitrificare se modifică volumul substanţei, entalpia ca şi alte proprietăţi (mecanice, electrice).

Într-un lichid, fiecărei temperaturi îi corespunde o anumită structură moleculară de echilibru. Dacă se schimbă temperatura, structura lichidului se rearanjează şi tinde la structura de echilibru corespunzătoare noii temperaturi. Viteza acestei rearanjări este determinată de timpul de

relaxare $\bar{\tau}$ (v. şi § 11.1.3). La temperaturi mari, $\bar{\tau}$ este mic şi structura lichidului nu diferă practic de structura de echilibru. Modificarea proprietăţilor (pentru moment, volumul) este dată de modificarea aranjăii reciproce a particulelor şi de schimbarea distanţei între ele (porţiunea AA' din fig.10.48). În timpul răcirii substanţei cu o viteză oarecare finită, $\bar{\tau}$ creşte şi schimbările structurale încep să rămână în urma schimbării temperaturii (să întârzie), structura nemaifiind o structură de echilibru. Temperatura T_2 (în fig.10.48) este limita superioară a regiunii de vitrificare. Sub o anumită temperatură, timpul de relaxare devine atât de lung încât nu mai există nici o schimbare a structurii. Această temperatură T_1 este limita inferioară de vitrificare. Sub temperatura T_1 substanţa este în stare solidă (C'B în fig. 10.48). Substanţele amorfe în stare solidă se numesc substanţe vitroase sau sticle.

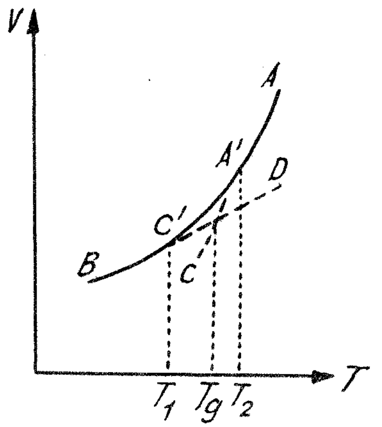


Fig. 10.48

Vitrificarea şi înmuierea (tranziţia de la starea de solid amorf la cea de lichid prin creşterea temperaturii) au loc într-un domeniu de temperatură destul de larg, care se poate întinde pe câteva zeci de grade. În mod convenţional se caracterizează tranziţia printr-o singură temperatură, numită *temperatură de vitrificare* T_g sau *temperatură de înmuiere* T_g, care se selectează în mod arbitrar din intervalul de tranziţie. În schimbările de volum cercetate, aceste temperaturi sunt în general determinate prin intersecţia porţiunilor liniare (BD şi CA în fig. 10.48); dacă se cercetează modificarea capacităţii termice cu temperatura se foloseşte punctul de inflexiune al curbei C_p (T).

La răcirea unei substanţe amorfe, proprietăţile ei depind numai de temperatură şi de viteza de răcire. Viteza de răcire w determină poziţia regiunii de vitrificare pe scala temperaturilor (cu cât este mai mare w, cu atât va fi mai mare T_g).

În timpul încălzirii unei substanţe, caracterul schimbării proprietăţilor sale în regiunea de înmuiere depinde de preistoria ei termică (tratamentele termice influenţează proprietăţile probei în aceeaşi măsură ca şi în starea solidă, dar se manifestă în principal în regiunea de înmuiere). La o încălzire oarecare dată, proprietăţile probei depind nu numai de viteza de încălzire ci şi de structura existentă în probă, adică de viteza de răcire anterioară, întrucât aceasta determină fixarea (congelarea) unei structuri.

Cu cât diferă mai mult structura fixată faţă de cea de echilibru (la o temperatură dată) cu atât este mai mare schimbarea "anomală" a

proprietăţilor în regiunea de înmuiere. Dacă viteza de încălzire este mai mare decât viteza răcirii anterioare a substanţei, regiunea de înmuiere va fi mai mare decât regiunea de vitrificare. În regiunea de înmuiere proba are o structură mai densă decât cea de echilibru pentru temperatura dată. Relaxarea structurii conduce la existenţa mai multor particule slab legate, adică la o creştere pronunţată a volumului prin înmuiere.

10.12.2. Polimeri. Substanţe biologice

Un mare număr de substanţe organice sunt formate din molecule gigant care conţin mii de atomi, cu o structură particulară. De exemplu, moleculele materialelor plastice sau ale mătăsii artificiale constau în grupe identice de atomi aranjate într-un lanţ (de unde şi denumirea de "polimer liniar"). În interiorul unei molecule atomii au o anumită ordine de rază lungă.

Polimerii cu legături chimice laterale între lanţurile de molecule au proprietăţi fizice complet diferite de cele ale polimerilor liniari, în care astfel de legături nu există. Polimerii cu legături chimice între lanţuri sunt sisteme rigide (de exemplu, materialele plastice utilizate pentru nasturi, ustensilele de bucătărie etc.).

În timpul solidificării unei topituri sau direct în procesul de formare, lanţurile moleculare sunt aranjate paralel unele cu altele în grupe sau sisteme paralele; întrucât solidificarea începe simultan dintr-un număr foarte mare de centre, vor apărea numeroase astfel de grupe de molecule care se alipesc la un moment dat unele de altele. Apare astfel o încrengătură de grupe de molecule gigant; semnificaţia lor poate fi înţeleasă prin analogie cu cristalitele ce le conţine un solid policristalin. Totuşi, există o deosebire mare între cele două tipuri de solide, întrucât gradul de ordine al unui astfel de grup de lanţuri paralele (constând din mii sau zeci de mii de lanţuri) poate să varieze foarte mult de la caz la caz. Există trei tipuri principale de ordine: a) de tip cristalin - în care axele lanţurilor de molecule formează o reţea perfectă şi unghiurile azimutale sunt orientate, b) de tip cristalin dezordonat - în care axele lanţurilor formează o reţea, dar lanţurile nu sunt paralele ci orientate dezordonat şi c) de tip amorf (sau lichid) - în care nu se formează o reţea şi lipseşte ordinea la distanţă.

Cauciucul şi polietilena sunt cei mai buni polimeri liniari cunoscuţi. Alungirea sau întinderea foarte mare a acestora, cu extensii de până la 1000% în unii polimeri naturali sau artificiali), se explică prin desfăşurarea şi alungirea grupelor de lanţuri moleculare.

Macromoleculele biologice sunt de asemenea molecule lineare, formate din sute de mii sau milioane de atomi, fiind responsabile pentru întreaga activitate vitală a organismelor vii. Nucleul unei celule conţine molecula acidului desoxiribonucleic (ADN) care este purtător al eredităţii.

Aceste molecule există în forma de elice dublă. Radicalii moleculari (de patru tipuri) sunt fixaţi într-o ordine anumită la lanţul de bază în formă de elice. Informaţia genetică este codificată prin ordinea în care sunt fixaţi aceşti radicali în lungul lanţului de atomi; un astfel de lanţ conţine circa 10^6 radicali, numărul permutaţiilor posibile fiind inimaginabil de mare. Este evident că o mare cantitate de informaţie este purtată în lungul unui lanţ macromolecular şi că nu numai particularităţile unei specii biologice dar şi cele ale unui anumit individ pot fi codificate prin ordinea în care radicalii sunt fixaţi într-o moleculă ADN.

Molecula ADN este, în principiu, neordonată aşa încât structura ei nu poate fi pusă în evidenţă prin metode fizice (spectrale, tehnici de raze X), care pot pune în evidenţă doar grupe de atomi ordonate sau secvenţe de atomi în structurile cristaline ordonate.

S-au putut evidenţia deci numai principiile de bază ale construcţiei macromoleculelor biologice; dezvoltarea metodelor de stabilire a secvenţei de radicali în ADN pentru un organism dat este încă o problemă de viitor.

Celula - unitate de bază a organismelor vii - poate fi asemănată cu o "fabrică" ce produce moleculele proteinelor care îndeplinesc diferite funcţii vitale. Moleculele proteinelor sunt construite din douăzeci de tipuri de aminoacizi, ordinea combinării lor, strict definită pentru o proteină de tip dat, fiind dictată de către molecula de ADN. Moleculele proteinelor se ating unele de altele doar printr-o mică parte a suprafeţei, cea mai mare parte a spaţiilor intermoleculare fiind umplută cu apă. Aceste molecule pot fi extrase şi, prin eliminarea apei, formează cristalele de proteine ce pot fi studiate prin analiză structurală cu raze X, prezentând o reţea cristalină cu o remarcabilă regularitate.

CAPITOLUL 11

STAREA LICHIDĂ

11.1. *Noţiuni generale*

11.1.1. Proprietăţi caracteristice ale lichidelor

Aşa după cum s-a văzut în § 6.1.1., proprietăţile lichidelor sunt intermediare între proprietăţile gazelor şi cele ale solidelor, existând o serie de caracteristici comune atât între gaze şi lichide, cât şi între solide şi lichide.

Lipsa de rigiditate şi *fluiditatea* constituie proprietăţile comune ale lichidelor şi gazelor; datorită lipsei de rigiditate, lichidele şi gazele nu au formă proprie ci iau forma vasului, iar datorită fluidităţii, lichidele şi gazele curg.

Dintre proprietăţile comune ale lichidelor şi solidelor, menţionăm în primul rând *coeziunea* puternică dintre particulele constituente ce permite atât lichidelor, cât şi solidelor să-şi menţină un volum determinat şi o suprafaţă liberă, în timp ce gazele ocupă întreg volumul ce li se pune la dispoziţie. Ca o consecinţă a interacţiunilor puternice între particulele constituente, lichidele şi solidele au o *compresibilitate redusă* (coeficientul de compresibilitate variază între 2.10^{-6} şi 2.10^{-4} atm^{-1} la lichide, iar la solide este de ordinul a 10^{-6} atm^{-1}). Compresibilitatea mică a mediilor considerate se explică prin aceea că o micşorare a distanţelor intermoleculare, în general mici în aceste medii, conduce la apariţia unor forţe intermoleculare de repulsie mari.

Densităţile lichidelor şi solidelor sunt comparabile; la topire densitatea solidelor scade cu 5-30%, în timp ce la vaporizare densitatea descreşte de 10^2 - 10^3 ori.

Lichidele nu au elasticitate a formei (nu posedă modul de forfecare), deşi au un volum definit, ca şi solidele.

Lichidele obişnuite sunt *izotrope*; fac excepţie cristalele lichide, care sunt anizotrope relativ la unele proprietăţi fizice, ceea ce se poate explica prin existenţa în diferite microvolume ale cristalului lichid, a unor grupe de molecule orientate spaţial.

În lichide se observă o *ordine locală*, sau ordine de rază scurtă, limitată la moleculele imediat vecine unei molecule date, spre deosebire de solide, în care se observă ordine la distanţă sau ordine de rază lungă (§10.2).

11.1.2. Clasificarea lichidelor

Clasificarea lichidelor se face în funcţie de forţele de interacţiune între particulele componente. Există două clase principale: *lichide neasociate* sau *simple* şi *lichide asociate* sau *complexe*. Moleculele lichidelor simple nu au momente electrice dipolare, iar permitivitatea lor electrică (ε) este mică şi independentă de temperatură. În lichidele asociate se formează complexe de molecule constând dintr-un număr considerabil de molecule cu momente dipolare diferite de zero şi cu ε depinzând de temperatură.

Din prima categorie de lichide, neasociate, fac parte:

- lichide formate din molecule aproximativ sferice, între care se manifestă forţe de interacţiune de tip Van der Waals (de exemplu Ne, Ar, Kr, CH_4, C_6H_{14} etc.);
- lichide cu molecule biatomice, de tipul H_2, N_2, O_2, cu forţe de interacţiune de tip Van der Waals şi care pot avea momente electrice de cvadripol,
- metale pure în stare lichidă (Hg) şi metale topite, cu forţe de interacţiune de tip coulombian între particulele componente, precum şi lichide ionice (de exemplu NaCl în stare lichidă).

Din categoria lichidelor asociate fac parte:

- lichide polare, care au molecule cu momente dipolare (de exemplu HBr)
- lichide asociate ale căror molecule au punţi de hidrogen (apa)
- lichide formate din grupări mari de molecule, ale căror proprietăţi sunt determinate de mişcarea internă a moleculelor (lichide organice, biologice etc.).

Valorile permitivităţii dielectrice ε a lichidelor variază între ε = 2, pentru hidrocarburi nepolare şi ε = 8 l pentru apă.

11.1.3. Modele de lichide. Mişcarea termică a moleculelor în lichide în modelul Frenkel

Pentru a explica proprietăţile macroscopice ale lichidelor pornind de la constituţia lor moleculară s-au construit câteva modele teoretice de lichid. În general, s-a dezvoltat teoria stării lichide în trei direcţii distincte.

Pornind de la asemănarea dintre proprietăţile lichidelor şi cele ale gazelor, a apărut modelul lichidului ca gaz comprimat în care sunt prezente interacţiuni moleculare puternice sau modelul cinetic.

Teoria lichidelor pornind de la modelul de solid cristalin dezordonat a fost dezvoltată prin lucrările lui Zernike, Prins, Debye, Lenke (1927-1933). În prezent există mai multe variante ale acestui model în care teoria solidului se aplică la starea lichidă: modelul celular (Eyring, Lenard-Jones şi Devonshire), modelul celular cu clusteri, modelul celular cu goluri etc.

O a treia direcţie de dezvoltare a teoriei stării lichide este proprie lichidelor, diferită atât de modelul cinetic cât şi de modelul cristalin, dar păstrând unele dintre ipotezele de bază ale primelor modele şi aplicându-se teoria funcţiilor de corelaţie (Hildebrand 1953).

Primul model ce încearcă explicarea proprietăţilor lichidelor este cel dat de Frenkel în 1925.

Vom prezenta sumar câteva aspecte privind mişcarea termică a particulelor în lichide, aşa cum rezultă din acest model.

S-a văzut în cap.10 că în solidele cristaline mişcarea termică a particulelor constă în mici oscilaţii în jurul unor poziţii de echilibru fixe, situate în nodurile reţelei cristaline. La gaze, mişcarea termică a particulelor este perfect dezordonată (haotică), constând în principal din mişcări de translaţie; mişcarea de rotaţie şi de oscilaţie din moleculele poliatomice nerigide adaugă grade de libertate suplimentare în calculul căldurilor specifice (§ 6.5.).

În lichide, particulele oscilează în jurul unor poziţii de echilibru care nu sunt fixe, ca în solide, ci numai *fixate temporar*. Deci, moleculele lichidului execută oscilaţii termice faţă de o anumită poziţie de echilibru, cu o frecvenţă medie ν_0, apropiată de frecvenţa de vibraţie a particulelor în solid şi cu amplitudinea determinată de "volumul liber" pe care îl pun la dispoziţie particulele vecine. După ce o particulă efectuează oscilaţii termice în jurul unei poziţii de echilibru un timp $\tau >> \tau_0$, $\tau_0 = 1/\nu_0$ fiind perioada vibraţiilor termice ale particulei (de ordinul 10^{-12} secunde), ea îşi schimbă poziţia de echilibru în jurul căreia oscilează.

Timpul mediu $\bar{\tau}$ calculat pentru un număr foarte mare de molecule este numit timp de relaxare sau timp de "viaţă sedentară" a particulei şi este cu câteva ordine de mărime mai mare decât τ_0. El este o mărime caracteristică lichidului. Deplasările particulelor de lichid între două poziţii de echilibru vecine situate la distanţa δ de ordinul de mărime al distanţei medii dintre moleculele vecine se fac într-un timp apropiat ca ordin de mărime de perioada vibraţiilor termice τ_0 (τ_0 e numit uneori sugestiv timp de "viaţă pribeagă").

Dacă densitatea lichidului la o anumită temperatură este ρ, putem estima distanţa medie între moleculele adiacente ca fiind

$$\bar{\delta} = \left(\frac{V}{N_A}\right)^{1/3} = \left(\frac{\mu}{N_A \cdot \rho}\right)^{1/3} \qquad (11.1)$$

unde μ este masa moleculară şi N_A = numărul lui Avogadro. Pentru apă obţinem $\bar{\delta} \approx 3 \cdot 10^{-8}$ cm.

Mişcarea particulelor în lichide este deci compusă din *oscilaţii (vibraţii) termice* în jurul unor centre instantanee de echilibru şi *translaţii* ale centrelor.

Translaţiile particulelor între diferite poziţii fixate temporar nu au o natură continuă ci se fac în formă de salturi activate atunci când energia particulei depăşeşte o anumită valoare (barieră de potenţial). Energia de activare (E) pentru o tranziţie elementară, necesară pentru depăşirea barierei de potenţial, rezultă din interacţiunile între particulă şi moleculele vecine şi este exprimată prin lucrul mecanic ce trebuie cheltuit pentru a asigura particulei posibilitatea de a trece din poziţia de echilibru iniţială într-o poziţie vecină. Energia de activare poate fi considerată ca un surplus de energie cinetică a particulei date, necesară acesteia pentru a părăsi particulele din vecinătatea sa, cu care interacţionează şi a pătrunde în golul vecin; E trebuie să fie de ordinul de mărime al căldurii latente de evaporare (per particulă).

Timpul de relaxare $\bar{\tau}$ sau timpul de "viaţă sedentară" a particulei într-o poziţie de echilibru temporară se micşorează odată cu creşterea temperaturii după o lege exponenţială $\bar{\tau} \approx \exp(-E/kT)$, unde k este constanta lui Boltzmann.

În general, observaţiile asupra lichidelor se fac într-un timp macroscopic de observare t mult mai mare decât $\bar{\tau}$, aşa încât în timpul t au loc un număr foarte mare de translaţii ale moleculelor şi lichidul e perceput ca un fluid. Dacă ar exista posibilitatea să observăm lichidul un timp foarte scurt (de ordinul lui $\bar{\tau}$), acesta ar fi perceput ca un solid. Astfel, dacă se măsoară compresibilitatea adiabatică κ_s a unui lichid cu ajutorul ultrasunetelor, când durata impulsului ultrasonic este de cca 10^{-7} sec. κ_s are aceeaşi valoare la lichid ca şi la solidul respectiv, în timp ce pentru perioade mai mari κ_s este acelaşi cu cel măsurat la lichid prin metode fizice directe (piezometrice, de exemplu).

Cu ajutorul difracţiei razelor X se pune în evidenţă existenţa unei ordonări locale a particulelor în lichide.

11.2. Lichidele ca gaze comprimate

11.2.1. Principiul continuităţii stărilor de lichid şi gaz. Ecuaţii de stare

Modelul cinetico-molecular al lichidelor pleacă de la teoria cinetico-moleculară a gazelor reale comprimate şi are la bază *principiul continuităţii*, dintre starea de gaz şi cea de lichid, enunţat de Andrews (1876).

Din diagramele Andrews trasate pentru gaze reale (fig.9.6) rezultă posibilitatea trecerii continue de la starea gazoasă la cea lichidă, fără separarea fluidului în două faze diferite. Această trecere se poate face pe orice

drum care ocoleşte domeniul bifazic, situat sub curba de saturaţie. Întrucât trecerea de la gaz la lichid se poate face în mod continuu, limita de separaţie dintre două stări este arbitrară; ambele stări pot fi cuprinse sub denumirea unitară de "stare fluidă".

Conform teoriei Van der Waals (cap. 9.2), aceleaşi molecule care formează substanţa în stare de gaz se găsesc şi în starea lichidă. Continuitatea dintre cele două stări are la bază identitatea moleculelor constituente, afirmaţie valabilă pentru lichidele simple (moleculare şi metalice).

În lichidele ionice (halogenuri alcaline de exemplu) vaporii sunt formaţi din molecule, în timp ce lichidul (sărurile topite) este constituit din ioni. Studiul lichidelor ionice se va face mai uşor plecând de la principiul continuităţii dintre starea solidă şi cea lichidă.

Pentru tratarea lichidelor simple ca gaze comprimate, vom considera valabile ipotezele din teoria cinetică a gazelor reale, pe baza cărora s-a dedus ecuaţia de stare a gazelor reale (§ 9.2.1.).

Moleculele de lichid asimilate cu sfere rigide, nedeformabile (indiferent dacă sunt mono- sau poliatomice), au diametre diferite, pentru a se putea marca diferenţa dintre substanţele individuale.

Se face abstracţie de mişcarea de vibraţie a moleculelor şi atomilor şi de rotaţia lor, reducându-se astfel mişcarea moleculelor la translaţie, ca şi în gaze.

În virtutea principiului continuităţii dintre gaze şi lichide, vom aplica ecuaţia Van der Waals la starea fluidă în totalitatea sa:

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT. \qquad (11.2)$$

Termenul ν^2a/V^2, datorat interacţiunilor între particulele componente, are valori mari în lichide, volumul molar V/ν al acestora fiind mai mic decât la gaze.

Dacă se reprezintă (în coordonate PV) datele experimentale obţinute pentru transformări izoterme la lichide şi se compară cu rezultatele obţinute prin calcul din ecuaţia (11.2) se constată că există abateri destul de mari ale curbelor teoretice faţă de cele trasate experimental, în cazul în care se păstrează aceleaşi valori ale constantelor *a* şi *b* atât la starea lichidă, cât şi la gaz.

În realitate, constantele *a* şi *b* depind puternic de volumul molar (V/ν). Datorită diferenţei mari între volumele ocupate de aceeaşi cantitate de substanţă în stare de gaz şi în stare solidă ($V_{gaz} >> V_{lichid}$) şi constantele de corecţie *a* şi *b* vor fi diferite în cele două stări. Dacă corecţiile de presiune şi de volum pentru un gaz sunt, respectiv, *a* şi *b*, se obţine o concordanţă bună a teoriei cu rezultatele experimentale utilizând la lichide valorile a/2 şi respectiv b/4.

La lichide trebuie să se ţină seama şi de variaţia mărimilor *a* şi *b* cu temperatura. Din ecuaţia (11.2) scrisă pentru 1 kmol de lichid rezultă

(11.3) $$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{R}{V-b}$$

de unde

(11.4) $$b = V - \frac{R}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \quad \text{şi} \quad \frac{db}{dT} = \frac{R\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}.$$

Pentru corecţia *a* obţinem din (11.3) şi (11.4):

(11.5) $$a = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot T - P\right]V^2 \quad \text{şi} \quad \frac{da}{dT} = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \cdot V^2.$$

Determinările experimentale arată că dependenţa lui *b* de temperatură este cu mult mai mică decât cea a corecţiei *a*, în conformitate cu formulele (11.4) şi (11.5).

De exemplu, studiind transformarea izocoră a izopentanului la presiuni mari (≈ 23000 - 27000 torr), Reinganum şi Young obţin următoarele valori pentru intervalul de temperatură 150 ÷ 220°C: V_μ = 0,72 m^3/kmol, $(\partial P/\partial T)_V = +140$ torr/K, $(\partial^2 P/\partial T^2)_V = -0{,}365$ de unde rezultă b = 0,35 m^3/kmol, db/dt = -0,000161, a = 5,59.10^{-4} N·m^4/$kmol^2$ şi da/dt = -0,022·10^{-4}.

Se pot deduce şi alte forme pentru ecuaţia de stare a lichidelor. Derivând în raport cu T expresia lui P obţinută din (11.2), rezultă:

(11.6) $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V - \nu b},$$

care reprezintă panta unei izocore în planul (T,p). Din (11.6) şi (11.2) obţinem relaţia

(11.7) $$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu RT}{V - \nu b} = P + \frac{\nu^2 a}{V^2}.$$

La presiuni mici (cca. 1 atm), se poate neglija P faţă de termenul $\nu^2 a/V^2$ care reprezintă presiunea internă foarte mare existentă în lichide (v. § 11.3), aşa încât se poate scrie

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \approx \frac{\nu^2 a}{V^2}$$

sau

(11.8) $$V^2 \cdot T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \approx \nu^2 a = \text{const},$$

care reprezintă o altă formă a ecuaţiei de stare pentru lichide - ecuaţia Hildebrand. Aceasta se verifică în cazul a numeroase lichide, la presiuni mici, cu erori în limita a 1-2%.

11.2.2. Caracteristici volumetrice ale lichidelor

La lichide se observă unele particularităţi de comportare în ceea ce priveşte compresibilitatea, dilatarea termică, variaţia presiunii cu temperatura în transformări izocore, diferite de aceleaşi procese în gaze sau în solide.

Coeficientul de dilatare volumică (α), coeficientul de compresibilitate izotermă (κ_T) şi coeficientul termic al presiunii (β) sunt definiţi, respectiv, prin relaţiile:

(11.9) $$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{şi} \quad \beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Variabilele termodinamice P,V,T nu sunt independente, fiind legate între ele printr-o ecuaţie de stare şi între derivatele lor parţiale există relaţia:

(11.10) $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1,$$

care poate fi scrisă, ţinând cont de (11.9) sub forma:

(11.11) $$\beta = \frac{1}{P} \cdot \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad \text{sau} \quad \alpha = \beta \cdot P \cdot \kappa_T$$

Coeficientul de dilatare are valori mult mai mici la lichide decât la gaze (pentru apă α = 1,5·$10^{-4}K^{-1}$ la temperatura camerei, iar pentru un gaz ideal α = 1/T = 3,66·$10^{-3}K^{-1}$, la temperatura T = 273K).

Coeficientul α se micşorează cu creşterea presiunii, care împiedică dilatarea şi creşte cu creşterea temperaturii, dar mai puţin decât la gaze.

Lichidele nu au formă proprie şi de aceea, în determinările experimentale trebuie să se ţină cont şi de dilatarea vasului ce conţine lichidul respectiv. Variaţia absolută a volumului lichidului se exprimă ca o sumă dintre variaţia de volum determinată experimental (variaţia aparentă) şi dilatarea vasului:

(11.12) $$\Delta V_{abs} = \Delta V_{ap} + \Delta V_{vas}.$$

Dacă se asociază fiecărei variaţii de volum un coeficient de dilatare

(11.13) $$\Delta V_{abs} = V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta t, \quad \Delta V_{ap} = V_0 \cdot \alpha_{ap} \cdot \Delta t \quad \text{şi} \quad \Delta V_{vas} = V_0 \cdot \gamma_{vas} \cdot \Delta t$$

se obţine

(11.14) $$\alpha = \alpha_{ap} + \gamma_{vas},$$

α_{ap} fiind valoarea determinată experimental, de exemplu cu ajutorul unui dispozitiv de tipul celui prezentat în Fig.11.1, numit *dilatometru*.

Lichidul de studiat este conţinut într-un vas A ce se termină printr-un tub capilar calibrat şi se află la temperatura t_0 la nivelul iniţial h_0.

Acest vas este introdus într-un cuptoraş electric C, ce conţine şi un termometru T. Dacă temperatura lichidului creşte cu $\Delta t = t - t_0$, aceasta urcă în tub cu $\Delta h = h - h_0$, cunoscut. Coeficientul de dilatare aparentă este

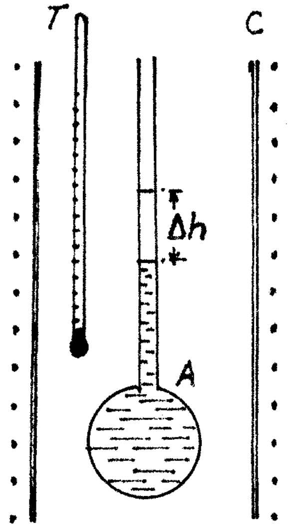


Fig. 11.1

$$(11.15) \qquad \alpha_{ap} = \frac{1}{V} \cdot \frac{S\Delta h}{\Delta t},$$

volumul iniţial al lichidului $V_0 = M/\rho_0$ putându-se determina din masa şi densitatea sa. Se determină apoi α_{abs} din relaţia (11.14), γ_{vas} fiind cunoscut ca o constantă a aparatului sau din experienţe suplimentare cu un lichid al cărui coeficient de dilatare este cunoscut.

Există şi alte metode de determinare experimentală a coeficientului α la lichide. Mult utilizată este metoda Dulong-petit (descrisă la laborator), care se bazează pe echilibrul a două coloane de lichid aflate în vase comunicante, când temperaturile celor două coloane sunt diferite. Înălţimile lichidului în cele două ramuri sunt invers proporţionale cu densităţile respective, ce depind de temperatura coloanei, nemaifiind necesare corecţii asupra dilatării termice a vasului.

Spre deosebire de gaze, lichidele se comprimă puţin; pentru a produce o variaţie mică de volum este necesară o variaţie foarte mare a presiunii, aşa după cum se poate vedea urmărind izotermele Andrews (fig.9.6). Totuşi, coeficientul de compresibilitate al lichidelor ($\kappa_{apă} \sim 10^{-5}atm^{-1}$) este aproape de o sută de ori mai mare decât la solide, dar este mult mai mic decât la gaze. Pentru un gaz ideal (§ 9.1.1), $\kappa = -1/p$, deci la presiuni de ordinul celei atmosferice este $\kappa = 1$ atm^{-1}.

Coeficientul de compresibilitate depinde de presiunea exterioară P şi de temperatura lichidului după o formulă empirică de forma

$$(11.16) \qquad \kappa = \frac{A(T)}{V(P + v^2a/V^2)},$$

unde A(t) este o funcţie oarecare crescătoare cu temperatura, iar $v^2a/V^2 = P_i$ reprezintă o presiune internă determinată de forţele de interacţiune de tip Van der Waals din lichid.

Când presiunea creşte, pe măsură ce distanţele între molecule se micşorează datorită comprimării, forţele de respingere între ele cresc şi coeficientul κ scade.

În cursul încălzirii volumul creşte, distanţele intermoleculare se măresc, forţele de respingere între molecule se vor micşora şi comprimarea

lichidului se face mai uşor. Creşterea temperaturii produce un efect invers faţă de cel datorat creşterii presiunii, aşa cum rezultă şi din formula (11.16).

Pentru determinarea experimentală a coeficientului de compresibilitate la lichide se foloseşte piezometrul (fig.11.2), format dintr-un vas A ce conţine lichidul de studiat ce umple complet tubul capilar. În incinta B se poate crea o presiune mare, ce poate fi determinată cu ajutorul unui manometru M. Datorită faptului că asupra pereţilor vasului A se exercită aceeaşi presiune din interior şi din exterior, volumul său nu se schimbă sub acţiunea presiunii exterioare. Prin creşterea presiunii cu ΔP, volumul lichidului scade şi nivelul în tubul capilar coboară cu Δh. Dacă se cunoaşte secţiunea S a capilarului, variaţia de volum este $\Delta V = S \cdot \Delta h$ şi se poate afla κ_T din formula de definiţie (11.9).

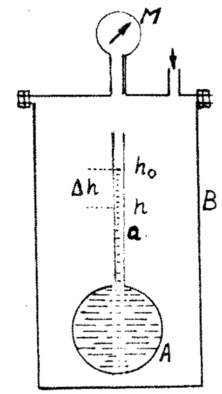


Fig. 11.2

Determinarea coeficientului termic al presiunii (în cazul unei transformări izocore) se poate face cu ajutorul unui dispozitiv de tipul celui reprezentat în Fig.11.3. Vasul A, ce conţine lichidul de studiat şi se termină prin tubul B, este introdus într-un cuptor C. Tubul B este legat la un balon ce conţine gaz sub presiune (azot sau argon, pentru a nu reacţiona chimic cu lichidul), presiune ce poate fi măsurată cu manometrul M.

Prin încălzire, nivelul lichidului în tubul B ar trebui să urce, datorită dilatării termice. Se compensează efectul dilatării lichidului, prin creşterea presiunii gazului deasupra coloanei de lichid, până când nivelul rămâne neschimbat (la indicele I). Se măsoară cu ajutorul manometrului variaţia ΔP a presiunii care menţine neschimbat nivelul lichidului în tub, pentru o creştere ΔT a temperaturii şi se calculează B din relaţia (11.9). Se fac corecţii pentru dilatarea vasului.

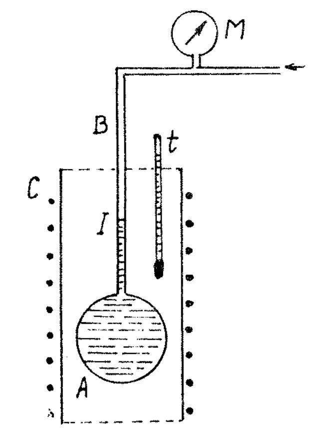


Fig. 11.3

11.2.3. Caracteristicile volumetrice anomale ale apei

La majoritatea corpurilor volumul creşte prin încălzire iar densitatea se micşorează cu creşterea temperaturii. Apa, iodura de argint, soluţia NaCl în apă şi alte lichide prezintă o variaţie anomală a volumului cu temperatura, în anumite domenii de temperatură.

De exemplu, la trecerea prin punctul $T_0 = 4°C$ şi presiune atmosferică normală, panta curbei de dependenţă a volumului apei de temperatură îşi schimbă semnul (fig.11.4):

Coeficientul de dilatare în condiţii izobare, determinat din panta curbei experimentale din figura 11.4. satisface condiţiile:

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0 \quad \text{pentru } T > 4°C$$

(11.17) $$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0 \quad \text{pentru } T < 4°C$$

şi $$\alpha = 0 \quad \text{pentru } T = 4°C.$$

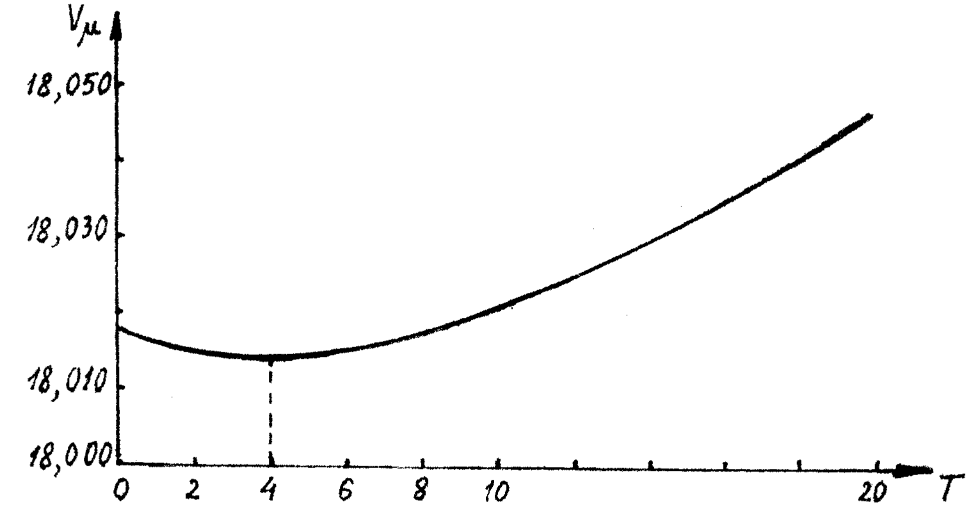


Fig. 11.4

Să prezentăm în planul (T,V) regiunea din imediata vecinătate a temperaturii $T_0 = 4°C$ (fig.11.5a). Reprezentăm izotermele corespunzătoare temperaturilor $T_1 > T_0$, T_0 şi $T_2 < T_0$, izobarele 1 - 3 (P = const.) şi adiabatele 4 - 9 (S = const.). În acest plan, panta unei izobare

(11.18) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

este pozitivă deasupra liniei L, negativă sub această linie şi tinde la $\pm\infty$ pentru $T = T_0$ (tangenta verticală la izobară). Linia L este locul geometric al punctelor în care volumul are valoarea minimă pentru o anumită presiune.

Panta unei adiabate se poate exprima prin

(11.19) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Deoarece $(\partial P/\partial V)_T < 0$, panta adiabatelor este negativă deasupra liniei L (curbele 4,5, 6 în fig. 11.5.a şi pozitivă dedesubtul ei (curbele 7-9). Linia L trebuie să fie o izotermă şi în acelaşi timp, după cum rezultă din (11.19) reprezintă şi o adiabată limită, a cărei pantă este zero.

În cazul temperaturilor din imediata vecinătate a temperaturii de 4°C, nu mai este respectată o corespondenţă biunivocă a punctelor din planele (T,V) cu cele din planul (P,V).

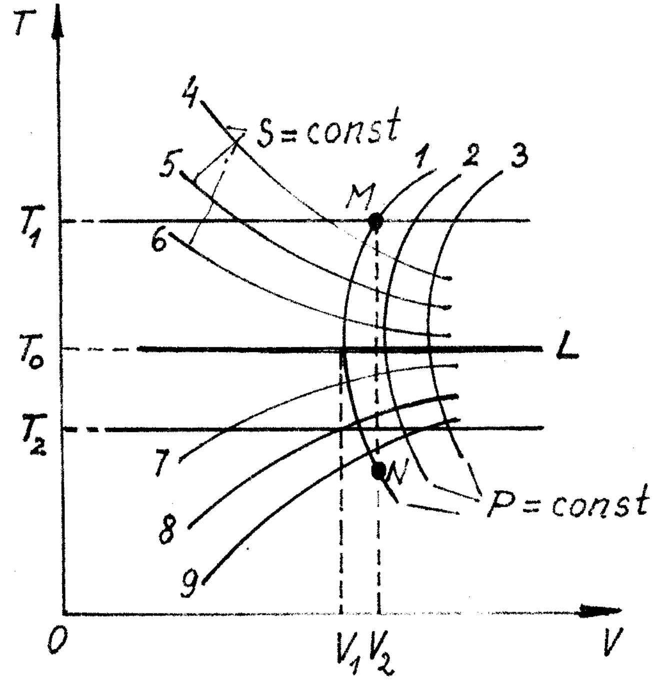


Fig. 11.5 a

De exemplu, în coordonate (P,V), adiabata – izoterma L pentru $T_0 = 4°C$ va fi reprezentată prin curba L' care divide planul (P,V) în două regiuni A şi B (fig. 11.5.b). Regiunea A nu are semnificaţie fizică întrucât nu există stări reale ale apei care să poată fi reprezentate prin puncte din această regiune. Din fig. 11.5 a se poate vedea că pentru o anumită presiune P (corespunzătoare izobarei 1 de exemplu) există un volum minim V_1 corespunzător punctului de intersecţie al izobarei

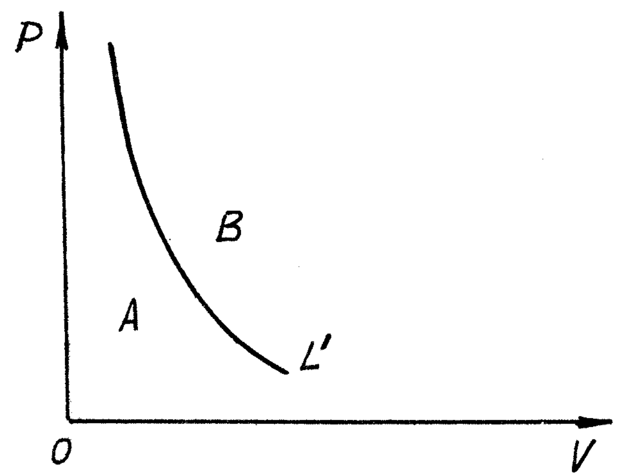


Fig. 11.5 b

cu izoterma L. În schimb, fiecare punct din regiunea B reprezintă două stări fizice diferite deoarece fiecare izocoră (V_2 = const) din fig. 11.5a intersectează o izobară în două puncte, M şi N, având ordonate diferite; în consecinţă, două puncte diferite din planul (T,V) sunt reprezentate printr-un singur punct din planul (P,V), în regiunea B.

În domeniul de temperaturi în care apa prezintă proprietăţi volumetrice anomale studiul termodinamic se face în planul (T,V) şi mai puţin în (P,V), (T,S), pentru că nu apare evidentă anomalia de volum.

Din punct de vedere al constituţiei moleculare, această anomalie se explică prin aceea că moleculele de apă se asociază parţial, adică constituie grupe de mai multe molecule asociate prin punţi de hidrogen (v. § 10.9.8); volumul specific al moleculelor asociate H_2O, $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ etc. este diferit, iar raportul concentraţiilor acestor grupe de molecule variază cu temperatura.

11.2.4. Capacitatea calorică a lichidelor

În cazul lichidelor, energia internă conţine atât energia cinetică de agitaţie termică a particulelor cât şi energia lor potenţială de interacţiune, ceea ce face ca formulele simple de calcul pentru capacităţile calorice C_v şi C_p obţinute în teoria cinetico-moleculară a gazelor ideale să nu se mai poată aplica. De asemenea, din ecuaţia de stare Van der Waals nu se pot trage concluzii concordante cu experienţa referitor la capacitatea calorică a lichidelor. Determinările experimentale se fac prin metode calorimetrice, descrise la laborator.

Utilizând relaţia termodinamică generală (5.76), se vede că pentru fazele condensate (lichid şi solid) diferenţa C_p-C_v depinde de coeficientul de dilatare α, de coeficientul de compresibilitate κ, de volumul V şi de temperatură după o relaţie de forma (5.85):

$$C_P - C_V = \frac{1}{\nu} \cdot T \cdot \frac{V\alpha^2}{\kappa} \neq R. \tag{11.20}$$

Pentru lichide această diferenţă este în general mică (la apă, C_p = 75748,5 J/kmol·K, C_v = 75706,6 J/kmol·K şi C_p - C_v = 41,9 J/kmol·K în cazul temperaturilor apropiate de 0°C, iar pentru mercur la 630°C, C_p = 28123 J/kmol·K, C_v = 22138 J/kmol·K, C_p - C_v = 5985 J/kmol·K).

Capacitatea calorică a lichidelor variază cu presiunea şi cu temperatura. Dacă se diferenţiază în raport cu T ecuaţia

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{11.21}$$

şi se ţine cont că $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$, rezultă pentru ν = 1 kmol:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = -T \cdot V_\mu\left[\frac{\partial \alpha}{\partial T} + \alpha^2\right] \approx -T \cdot V_\mu \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial T}, \tag{11.22}$$

întrucât α fiind mic se poate neglija α^2 în comparaţie cu $\partial\alpha/\partial T$. Astfel, variaţia lui C_P cu presiunea se poate determina studiind variaţia coeficientului de dilatare cu temperatura. Cum $\partial\alpha/\partial T > 0$, capacitatea termică la presiune constantă se micşorează odată cu creşterea presiunii.

Pentru variaţia cu volumul a mărimii C_v se obţine:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T^2\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = T \cdot P\left[\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V + \beta^2\right] \approx T \cdot P\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_V, \tag{11.23}$$

expresie asemănătoare cu (11.22).

11.3. *Presiunea internă în lichide*

În lichide se manifestă forţe puternice de coeziune între particulele constituente, ceea ce explică menţinerea volumului propriu şi existenţa unei presiuni interne, îndreptate de la suprafaţă spre interiorul lichidului.

Forţele de interacţiune între particule sunt de acelaşi tip cu cele din gazele reale (§ 9.1.2). Potenţialele empirice de interacţiune moleculară ce pot fi utilizate în studiul lichidelor sunt cele prezentate în § 9.1.3.

Să considerăm o porţiune din suprafaţa liberă a unui lichid, reprezentată în fig. 11.6 prin dreapta AB. Forţele de atracţie exercitate de o moleculă asupra celor vecine acţionează până la distanţe de câteva diametre moleculare şi au simetrie sferică. Vom numi *sferă de atracţie moleculară*, sfera în centrul căreia se găseşte molecula considerată, de rază egală cu raza de atracţie moleculară R, adică cu distanţa până la care se exercită forţa de atracţie a moleculei considerate; în exteriorul sferei de atracţie moleculară se poate neglija atracţia exercitată de o moleculă asupra celorlalte. În cazul unei molecule M_1 din interiorul lichidului, în sfera ei de atracţie moleculară se găsesc molecule de lichid distribuite uniform şi simetric; acţiunile lor asupra moleculei M_1 îşi fac reciproc echilibru şi molecula M_1 se poate mişca în lichid, ca şi într-un gaz ideal.

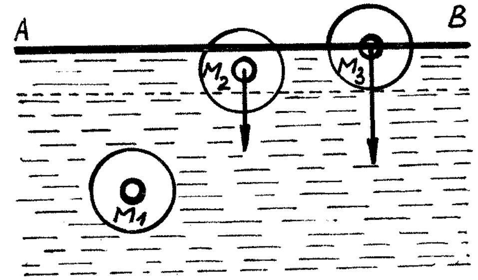


Fig. 11.6

Numim *presiune termică* (P_t) presiunea datorată mişcării libere a moleculelor din interiorul lichidului.

Presupunând că moleculele de lichid nu se pot mişca decât într-un volum liber (V_μ - b), unde b reprezintă covolumul (§ 9.1.1), se poate evalua presiunea termică aplicând ecuaţia

(11.24) $$P_t \cdot (V - \nu b) = \nu RT \quad \text{sau} \quad P_t = \frac{\nu RT}{V - \nu b}.$$

Moleculele M_2 şi M_3 din stratul superficial (de grosime R) suferă o atracţie mai mare din partea moleculelor de lichid decât din partea moleculelor de gaz, datorită diferenţei de densitate între lichid şi gaz. Ca urmare, atracţia exercitată de moleculele din calota sferică inferioară este necompensată de acţiunea celor de gaz din calota sferică superioară şi moleculele M_2, M_3 sunt supuse unor forţe rezultante perpendiculare pe suprafaţa lichidului şi orientate spre interiorul acestuia.

Rezultanta acestor forţe de coeziune moleculară, exercitate asupra moleculelor cuprinse într-o unitate de suprafaţă din stratul superficial al unui lichid reprezintă *presiunea internă* (P_i).

Stratul superficial are grosimea de ordinul de mărime al razei sferei de atracţie moleculară şi poate fi o suprafaţă plană sau curbă (de exemplu în cazul picăturilor sau în tuburile capilare).

Notând cu P - presiunea externă exercitată de gazul de deasupra lichidului, în condiţii de echilibru se poate scrie că

(11.25) $$P_t = P + P_i.$$

În general, forţele de interacţiune între molecule depind de distanţele intermoleculare şi deci se modifică atunci când variază volumul fluidului.

Ca şi la gazele reale, presiunea internă depinde la lichide de variaţia energiei interne cu volumul.

Din (9.76) şi (5.44) rezultă că

(11.26) $$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \text{sau} \quad P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Comparând între ele relaţiile (11.26) şi (11.25) rezultă presiunea termică

(11.27) $$P_t = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

pe care o putem exprima în funcţie de coeficienţii volumetrici ai lichidului:

(11.28) $$P_t = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -T\frac{\alpha}{\kappa_T},$$

relaţie ce poartă numele de ecuaţia lui Lewis.

Există mai multe metode de evaluare a presiunii interne la lichide. De exemplu, determinând experimental coeficienţii α şi κ_T se poate calcula presiunea termică din (11.28) şi apoi se determină presiunea internă

$P_i = P_t - P$ din (11.25). Se poate utiliza, de asemenea, ecuaţia Van der Waals pentru calculul presiunii interne, exprimată prin termenul $\nu^2 a/V^2 = P_i$.

Un alt mod de a calcula P_i are la bază presupunerea că, pentru a părăsi lichidul în cursul procesului de vaporizare, moleculele de lichid trebuie să efectueze un lucru mecanic contra presiunii interne (pentru învingerea coeziunii) şi acesta poate fi exprimat prin căldura latentă de vaporizare. Pentru 1 kmol de lichid cu volumul molar V se poate scrie $P_i \cdot V_\mu = \lambda$, unde λ reprezintă căldura latentă molară de vaporizare, deci $P_i = \lambda/V_\mu$.

Presiunea internă a lichidelor se poate evalua şi prin relaţia $P_i = \pi \cdot \sigma/d$, dată de N. Bărbulescu în 1936, în care σ reprezintă coeficientul de tensiune superficială al lichidului, iar d - diametrul molecular.

Valorile lui P_i pentru lichide moleculare, obţinute prin diferite metode experimentale, sunt comparabile între ele; dăm ca exemplu în Tabelul 11.1 astfel de valori determinate în condiţii normale de temperatură şi presiune exterioară.

TABELUL 11.1

Presiunea internă la T = 0°C, P = 1 atm

Lichidul	P_i (atm)
Br_2	4937
Hg	39190
C_6H_6	3420
C_2H_5Cl	3298
$(C_2H_5)_2O$	2889

TABELUL 11.2

Presiunea internă a oxigenului (T = 80K) şi a alcoolului etilic (T = 293K) în funcţie de presiunea exterioară

P (atm)	Oxigen	Alcool etilic
100	34	2900
200	135	2900
400	383	2900
800	745	2850
1500	1149	2780
2000	1286	2675

Formulele de calcul al presiunii interne trebuie corectate în cazul utilizării lor pentru calculul lui P_i la lichide ionice şi metalice.

În Tabelul 11.2 se poate urmări dependenţa presiunii interne de presiunea exterioară ce acţionează asupra lichidului.

11.4. *Fenomene de suprafață. Tensiunea superficială și interfacială*

11.4.1. Energia de coeziune și energia de suprafață la lichide

Observațiile experimentale arată că picăturile mici de lichid au o formă aproape sferică, comportându-se ca și cum ar fi înconjurate de o membrană elastică care are tendința de a se contracta. În sistemele formate dintr-un număr foarte mare de picături de dimensiuni mici (sisteme disperse, ceață, emulsii, aerosoli), ca și în sistemele bidimensionale (pelicule de lichid), efectele de suprafață devin importante în calculul energiei interne.

Să considerăm, spre exemplu, pelicula de lichid ce se formează între laturile unui cadru rigid de sârmă care are o latură MN mobilă (fig.11.7). Atunci când se scoate cadrul de sârmă din vasul cu lichid, latura MN se deplasează pe o distanță Δx, datorită contracției peliculei sub acțiunea forțelor de tensiune superficială ce acționează asupra laturii mobile.

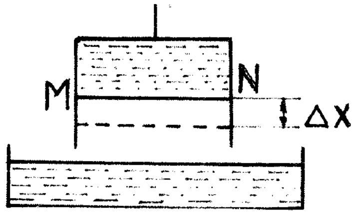


Fig. 11.7

Luând în considerare ambele fețe ale peliculei, lucrul mecanic necesar pentru a modifica suprafața cu $\Delta s = 2 \cdot l \cdot \Delta x$, este

(11.31) $$\Delta L = \sigma \cdot \Delta s = \sigma \cdot 2l\Delta x = F \cdot \Delta x,$$

unde coeficientul de proporționalitate

(11.32) $$\sigma = \frac{\Delta L}{\Delta s} = \frac{F}{\Delta x}$$

este coeficientul de tensiune superficială. Acesta este egal cu lucrul mecanic consumat pentru mărirea suprafeței cu o unitate, sau cu forța de tensiune superficială exercitată pe unitatea de lungime a peliculei. Unitatea de măsură pentru σ în S.I. este $J/m^2 = N/m$.

Forțele de tensiune superficială sunt tangente la suprafața liberă a lichidului (în planul peliculei, în fig. 11.7) și sunt uniform distribuite pe întreg conturul, perpendicular pe el și tinzând să micșoreze suprafața liberă. Moleculele din interiorul lichidului sunt supuse forțelor de coeziune. Energia lor se compune din energia de agitație termică și din energia potențială datorată forțelor de interacțiune între particulele componente, numită energie de coeziune.

Energia moleculelor din stratul superficial este mai mare decât a celor din interiorul lichidului; pentru ca o moleculă din interiorul lichidului

să intre în stratul superficial trebuie să efectueze un lucru mecanic împotriva presiunii interne exercitate de moleculele din stratul superficial. Surplusul de energie a moleculelor de la suprafața lichidului față de cele din interior formează *energia de suprafață* a lichidului.

Conform relației (11.32) de definiție a lui σ, mărind suprafața unui lichid cu o unitate se efectuează un lucru mecanic egal în valoare cu σ, iar energia lichidului crește cu energia suprafeței de 1 m^2, mărime pe care o notăm cu A și o numim constanta energiei de suprafață. Energia totală de suprafață a lichidului este proporțională cu suprafața liberă a acestuia, constanta de proporționalitate fiind mărimea $A = \sigma$, ce depinde de natura lichidului și de presiunea sa internă.

Energia ΔE pe care trebuie s-o furnizăm unui lichid pentru a aduce molecule din interiorul lichidului în stratul superficial, mărind astfel cu ΔS suprafața, este

(11.33) $$\Delta E = A \cdot \Delta S = \sigma \cdot \Delta S.$$

Deoarece starea cea mai stabilă a unui sistem termodinamic corespunde unui minim al energiei sale interne, volumul lichidului va adopta acea formă pentru care energia de suprafață este minimă, deci cea mai mică suprafață compatibilă cu volumul respectiv (forma sferică pentru picăturile de lichid).

Pentru a estima energia de suprafață, să ne imaginăm o coloană de lichid cu secțiunea transversală de o unitate care ar putea fi ruptă în două coloane, într-un mod oarecare. Suprafața lichidului crește astfel, deoarece la rupere apar două suprafețe noi de o unitate fiecare. Pentru a învinge coeziunea dintre moleculele situate de fiecare parte a coloanei rupte, trebuie să furnizăm o energie. Fie $\mathcal{N}$ numărul moleculelor cuprinse într-o unitate de suprafață. Dacă d este diametrul unei molecule putem estima $\mathcal{N} \approx 1/d^2$.

După rupere, fiecare moleculă din stratul superficial nu mai e înconjurată de același număr z de vecini apropiați (numărul de coordinație), ci are în medie $\frac{1}{2}z$ vecini, situați într-o emisferă. Deci, pentru a realiza ruperea coloanei trebuie distruse $\frac{1}{2}z\mathcal{N}$ interacțiuni între molecule, pentru aceasta fiind necesară energia $\frac{1}{2}z\mathcal{N}\varepsilon$, unde ε reprezintă adâncimea gropii de potențial; se realizează astfel două unități de suprafață nouă.

Energia de suprafață necesară pentru a crea o unitate de suprafață (constanta energiei de suprafață) este deci

(11.34) $$E_s = A = \frac{1}{4}z\mathcal{N}\varepsilon = \sigma.$$

Pe baza acestei relații se poate estima adâncimea gropii de potențial. Astfel, în cazul azotului lichid, în condiții normale de presiune, la o

temperatură apropiată de cea de fierbere (77 K), densitatea azotului este $\rho = 0{,}81 \cdot 10^3$ kg/m³, $\sigma = 8{,}7 \cdot 10^{-3}$ N/m şi $\mu = 28$. Volumul molar este $V_0 = 25 \cdot 10^{-6}$ m³ şi diametrul moleculelor este de aproximativ $(V_0/N_A)^{1/3} \approx 3{,}9$ Å. Rezultă că numărul moleculelor din unitatea de suprafaţă a stratului superficial este $\mathcal{N} = 1/d^2 \approx 6{,}7 \cdot 10^{18}$ molecule/m². Dacă considerăm z = 10, rezultă din (11.34) valoarea $\varepsilon \approx 0{,}5 \cdot 10^{-21}$ J = 0,003 eV.

Să încercăm să estimăm adâncimea gropii de potenţial ţinând cont de energia de coeziune a unui lichid. La temperaturi joase, energia de coeziune se poate calcula înmulţind numărul de perechi de particule imediat vecine, cu energia de interacţiune între două particule (egală cu adâncimea gropii de potenţial). Dacă z este numărul de coordinaţie, un ansamblu de N_A atomi sau molecule are $\frac{1}{2} z \cdot N_A$ perechi de vecini apropiaţi (de ordinul I); factorul 1/2 apare pentru a nu lua în consideraţie de două ori aceeaşi pereche de particule în calculul energiei de coeziune.

Energia necesară pentru a învinge coeziunea între particulele unui kmol de lichid şi a-l transforma în vapori este aproximativ egală cu căldura latentă molară de vaporizare λ, adică $\frac{1}{2} z N_A \varepsilon \approx \lambda$.

De exemplu, în cazul azotului lichid, căldura latentă molară de vaporizare determinată experimental este $\lambda \approx 5{,}8 \cdot 10^6$ J/kmol, astfel încât se poate deduce pentru ε valoarea $\varepsilon \approx 1{,}8 \cdot 10^{-21}$ J $\cong$ 0,01 eV, într-o estimare grosieră.

Valorile lui ε obţinute din calculul energiei de suprafaţă sunt concordante calitativ cu cele obţinute pe baza energiei de coeziune (estimate cu ajutorul căldurii latente), ceea ce arată că, cel puţin din punct de vedere calitativ estimarea energiei de suprafaţă prin formula (11.34) este corectă.

Apar o serie de erori datorită faptului că în calculul energiei de coeziune se consideră că presiunea gazului ar fi zero atunci când atomii sunt separaţi la infinit, în timp ce experimental se măsoară λ la presiunea atmosferică. O altă sursă de erori este legată de faptul că λ depinde de temperatură (descreşte cu T), în timp ce în calculele efectuate s-a considerat constant. În calculele mai precise se ţine cont de aceste erori.

În tabelul 11.3. vom prezenta valori ale tensiunii superficiale, determinate experimental, în cazul unor lichide moleculare la temperatura camerei şi pentru metale şi săruri ionice în stare topită, la temperaturi apropiate de punctul de solidificare al substanţei respective.

Coeficientul de tensiune superficială scade cu temperatura, anulându-se practic la temperatura critică.

Presiunea externă ce se exercită asupra unui lichid influenţează tensiunea superficială în acelaşi sens în care acţionează şi presiunea internă. Deoarece presiunea internă în lichide are valori foarte mari, numai presiunile externe mari vor exercita o influenţă semnificativă asupra lui σ.

TABELUL 11.3.

Tensiunea superficială a unor lichide

Lichide molecolare			Lichide ionice			Metale lichide		
Lichidul	σ (10^{-3} N/m)	T (°C)	Lichidul	σ (10^{-3} N/m)	T (°C)	Lichidul	σ (10^{-3} N/m)	T (°C)
Apă	72,8	20	NaCl	111,53	802	Cupru	1280	1120
Benzen	28,88	20	KCl	98,88	770	Argint	920	970
Toluen	28,4	20	CsCl	92,46	646	Aur	1127	1070
Nitro-benzen	41,8	20	NaBr	99,55	750	Mercur	465	20
Acetonă	23,32	20	RbBr	100,73	685	Galiu	725	30
Alcool etilic	22,32	20	KI	79,37	681	Indiu	340	160
Alcool metilic	22,6	20	CsI	74,86	626	Wolfram	2310	3300

11.4.2. Noţiuni de termodinamica stratului superficial

În general, fiecare fază este conţinută într-un anumit volum. Regiunea de separaţie ce desparte două faze volumice se numeşte *fază de interfaţă, fază de suprafaţă* sau *pătură superficială*.

În faza de suprafaţă sunt cuprinse toate moleculele aflate sub suprafaţa aparentă a fazei lichide până la o adâncime egală cu raza sferei de acţiune moleculară. Indiferent de starea de agregare a substanţelor, la contactul a două fază de volum apare o fază de interfaţă care, în cazul sistemelor disperse, este constituită din suprafeţele tuturor particulelor componente.

Orice sistem termodinamic format din două faze de volum în contact se poate înlocui cu un sistem echivalent compus din două faze de volum omogene şi o fază de interfaţă. Mărimile termodinamice ce caracterizează sistemul vor cuprinde contribuţia fazelor de volum şi contribuţia fazei de interfaţă.

Gibbs a efectuat studiul termodinamic al fazei de interfaţă ca fază de echilibru, considerând-o ca o suprafaţă de diviziune geometrică între cele două faze.

Să considerăm un sistem termodinamic format din două faze (subsisteme) separate printr-o suprafaţă de arie A. Lucrul mecanic elementar ce trebuie efectuat pentru a modifica cu dA aria suprafeţei de separare este $dl = \sigma dA$. Aria A reprezintă parametrul extensiv care intră în ecuaţiile termodinamicii de echilibru atunci când ţinem cont şi de efectele de suprafaţă iar σ este parametrul intensiv conjugat cu A în raport cu energia internă U.

Să notăm cu indicii ('), ('') şi (''') mărimile termodinamice ce caracterizează, respectiv, cele două faze de volum şi suprafaţa lor de separaţie, păstrând semnificaţia obişnuită a notaţiilor din termodinamică.

Atunci când se studiază proprietăţile sistemului termodinamic în ansamblu, trebuie să se calculeze funcţiile U, F, S referitoare la întregul sistem: $U = U' + U'' + U'''$, $F = F' + F'' + F'''$ etc. Diferenţiala energiei interne a sistemului compus este

$$dU = dU' + dU'' + dU'''. \tag{11.35}$$

Energia internă a sistemului termodinamic unicomponent va fi funcţie şi de numărul de kmoli n', n'', n''' din fiecare fază:

$$U = U(T, V', V'', A, n', n'', n''').$$

În timp ce energia internă a unei faze de volum depinde numai de volumul său propriu şi de cantitatea de substanţă (exprimată prin numărul de kmoli sau de particule) din faza respectivă, energia internă a suprafeţei de separaţie, $U''' = U - (U' + U'')$, depinzând de U, va depinde şi de variabilele ce determină starea fazelor de volum, aşa încât:

$$U = U'(T, V', n') + U''(T, V'', n'') + U'''(T, V', V'', A, n', n'', n'''). \tag{11.36}$$

Se poate spune că fazele de volum sunt faze autonome, în timp ce fazele de suprafaţă sunt neautonome.

Să ne concentrăm acum atenţia asupra fazei de interfaţă şi să vedem care sunt proprietăţile funcţiilor caracteristice ale stratului superficial (U''', F''', G''').

În cazul când grosimea stratului superficial este mică în comparaţie cu raza de curbură a suprafeţei şi se pot neglija fenomenele de capilaritate şi dacă este posibilă adsorbţia de molecule din fazele de volum în faza de interfaţă, variaţia energiei sale interne este, conform primului principiu al termodinamicii:

$$dU''' = T \cdot dS''' - PdV''' + \sigma \cdot dA + \mu'''dn''' \tag{11.37}$$

Termenul $\mu'''dn'''$ din această relaţie semnifică variaţia energiei interne a stratului superficial datorită modificării numărului de kmoli din strat prin adsorbţie de molecule, μ''' fiind potenţialul chimic al fazei de suprafaţă, acelaşi ca şi al fazelor de volum în starea de echilibru termodinamic.

Coeficientul de tensiune superficială este un parametru de stare intensiv, analog presiunii dintr-o fază volumică, fiind definit prin relaţia:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U'''}{\partial A}\right)_{S''', V''', n'''}. \tag{11.38}$$

Energia liberă a stratului superficial este $F''' = U''' + T \cdot S'''$ iar diferenţiala ei se poate calcula utilizând relaţia (11.37):

$$dF''' = dU''' - TdS''' - S''' \cdot dT = -S'''dT - PdV''' + \sigma dA + \mu'''dn''' \tag{11.39}$$

La temperatură constantă şi volum constant, pentru un număr dat de kilomoli sau de particule în interfaţă, obţinem:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F'''}{\partial A}\right)_{T, V, n'''}. \tag{11.40}$$

În aceste condiţii, o contracţie spontană a suprafeţei cu (-da) va conduce la descreşterea lui F (df<0), dacă $\sigma > 0$. Întrucât, în general, suprafaţa unei faze lichide stabile tinde să-şi micşoreze aria, comportându-se ca o membrană elastică, coeficientul de tensiune superficială va fi totdeauna pozitiv. Dacă notăm cu f energia liberă Helmholtz corespunzătoare unei unităţi de arie a suprafeţei de separaţie a fazelor $f = F'''/A$ şi $d(Af) = dF'''$. Înlocuind pe dF''' în ecuaţia (11.39) şi considerând că volumul fazei de interfaţă şi numărul de particule nu se modifică în condiţii izoterme, rezultă

$$d(Af) = \sigma \cdot dA \quad \text{şi} \quad \sigma = f + \left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)_{A, T, n}. \tag{11.41}$$

Într-un lichid unicomponent, f depinde numai de configuraţia moleculelor de la suprafaţa lichidului şi nu de arie, aşa încât $(\partial f/\partial A)_{V, T, n} = 0$ şi rezultă $\sigma = f$, coeficientul de tensiune superficială putând fi exprimat în acest caz prin energia liberă Helmholtz corespunzătoare unităţii de arie. În cazul sistemelor disperse (ceaţă, fum, suspensii coloidale), termenul al doilea din relaţia (11.41) este important.

Entalpia liberă a stratului superficial se defineşte prin relaţia

$$G''' = U''' - T \cdot S''' - \sigma A, \tag{11.42}$$

termenul $-\sigma \cdot A$ înlocuind termenul PV caracteristic fazelor volumice. Diferenţiala entalpiei libere a suprafeţei este:

$$dG''' = -S''' \cdot dT - A \cdot d\sigma + \mu'''dn''' = dG'''(T, \sigma, n), \tag{11.43}$$

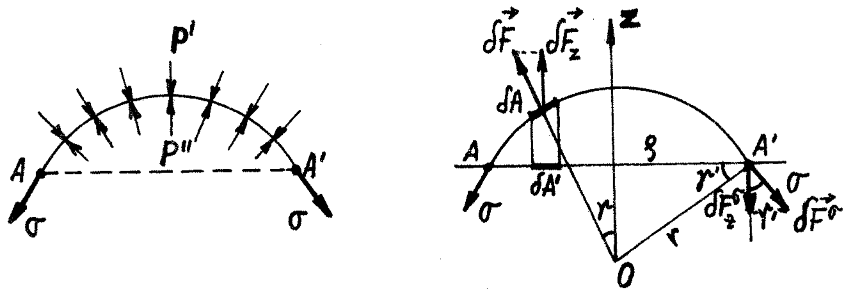
relaţie dedusă din (11.42) şi (11.37), considerând că volumul peliculei superficiale nu variază.

Ecuaţiile (11.37), (11.39) şi (11.43) sunt similare celor din cazul sistemelor în care nu se ţine cont de efectele de suprafaţă, cu deosebirea că suprafaţa A şi tensiunea superficială σ înlocuiesc variabilele V şi P, respectiv.

11.4.3. Presiunea internă sub o suprafaţă de lichid curbă. Formula Laplace

Dacă suprafaţa lichidului este curbă, pentru realizarea echilibrului mecanic al sistemului e necesar să ţinem cont şi de forţele de tensiune superficială.

Să considerăm mai întâi o porţiune de formă sferică a suprafeţei de separaţie între două faze volumice, caracterizate prin presiunile p' şi p" (fig.11.8.a). Presupunem că se poate neglija efectul gravităţii. Forţele de tensiune superficială acţionează pe întreg conturul bazei suprafeţei de lichid, aflat în planul (AA') (în cazul tuburilor capilare acest contur reprezintă intersecţia suprafeţei lichidului cu pereţii tubului).



a *b*

Fig. 11.8

Fie δA un element de suprafaţă şi δA' proiecţia lui în planul (AA') (fig.11.8b). Forţa ce se exercită normal pe elementul de suprafaţă δA este δF = (p" - p')δA, iar componenta acesteia în lungul axei Oz este

(11.44) $$\delta F_z = (p'' - p')\delta A \cos\gamma = (p'' - p')\cdot \delta A'.$$

Suma tuturor componentelor forţelor ce acţionează în direcţia Oz este (p" - p')A' = (p" - p')πρ², unde A' este aria cercului de rază ρ din planul (AA').

În acelaşi timp, tensiunea superficială exercită o forţă $\delta F^{\sigma} = \sigma \cdot \delta l$ pe fiecare element de contur δl al circumferinţei bazei. Proiecţia acestei forţe în lungul axei Oz este $\delta F_z^{\sigma} = (-\sigma \cos\gamma' \cdot \delta l)$ şi suma acestor proiecţii este:

(11.45) $$-\sigma \cos\gamma' \int_0^{2\pi\rho} \delta l = -\sigma \cdot \frac{\rho}{r} \cdot 2\pi\rho = -\frac{2\sigma}{r} \cdot \pi r^2.$$

Întrucât există o simetrie a sistemului faţă de axa Oz, toate forţele normale la această axă se vor compensa şi rezultanta lor va fi zero. Pentru a se realiza echilibrul mecanic e necesar de asemenea ca rezultanta forţelor ce acţionează în lungul axei Oz să se anuleze:

$$(p'' - p')\pi\rho^2 - \frac{2\sigma}{r} \cdot \pi r^2 = 0$$

sau

(11.46) $$p'' - p' = \frac{2\sigma}{r}.$$

Această ecuaţie arată că, datorită tensiunii ei superficiale o suprafaţă sferică cu raza de curbură r poate menţine echilibrul mecanic între două fluide având presiuni diferite p" şi p'. Faza dinspre partea concavă a suprafeţei exercită o presiune p" care este mai mare decât presiunea p' ce se exercită dinspre partea convexă (mărimile σ şi r fiind pozitive). Reamintim că, în acelaşi timp, pentru realizarea echilibrului chimic al fazelor e necesar să fie îndeplinită şi condiţia μ' = μ" = μ'" (v. § 11.4.2).

În cazul unei suprafeţe plane (r = ∞) rezultă p" = p'. Deci o suprafaţă de separaţie plană poate exista numai dacă presiunile fluidelor pe cele două feţe ale planului separator sunt egale.

Dacă se consideră o suprafaţă oarecare în locul celei sferice, condiţia de echilibru mecanic în fiecare punct al suprafeţei este dată de formula Laplace:

(11.47) $$p'' - p' = p - p_i = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

unde r_1 şi r_2 sunt cele două raze de curbură principale ale suprafeţei în punctul considerat. Pentru a demonstra această formulă, să reprezentăm suprafaţa de separaţie a celor două faze sub forma unui dreptunghi curbiliniu (abcd) foarte mic (fig. 11.9), cu laturile δl_1 şi δl_2. Forţa de tensiune superficială ce acţionează asupra laturii bc este $\delta F_2 = \sigma \cdot \delta l_2$, iar proiecţia ei pe direcţia AC_1, $\delta F_2 \cdot \operatorname{tg}\rho_1$ este, în cazul unghiurilor ρ_1 mici:

(11.48) $$\delta F_2' = \delta F_2 \operatorname{tg}\rho_1 \approx \delta F_2 \cdot \rho_1 = \sigma \cdot \delta l_2 \cdot \frac{\delta l_1}{2r_1} = \frac{\sigma \cdot \delta S}{2r_1},$$

în care $\delta S = \delta l_1 \cdot \delta l_2$.

În mod analog, pe latura ab a dreptunghiului curbiliniu acţionează forţa

(11.49) $$\delta F_1' = \frac{\sigma \cdot \delta S}{2r_2}.$$

Proiecţiile forţelor de tensiune superficială pe direcţia perpendiculară pe normala la suprafaţa δS, considerate câte două, pentru laturile opuse ale dreptunghiului abcd, sunt în echilibru. Rezultanta ΔF a tuturor forţelor de tensiune superficială se află pe direcţia normalei PN, având sensul spre centrul de curbură şi valoarea

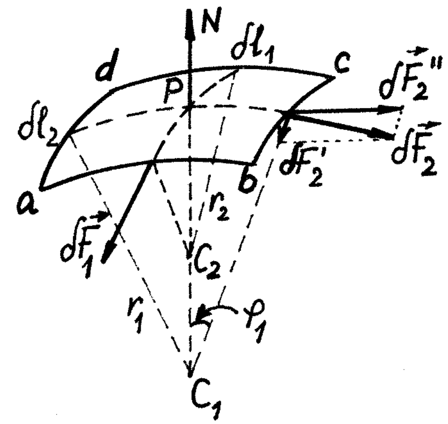


Fig. 11.9

(11.50) $$\Delta F = 2\sigma \cdot \delta S\left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2}\right) = \sigma \cdot \delta S\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

Presiunea cu care apasă stratul superficial asupra lichidului (presiunea capilară), în cazul unei suprafeţe de separaţie convexe este dată de formula lui Laplace:

$$P_c = \frac{\Delta F}{\delta S} = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = p'' - p'. \tag{11.51}$$

Această relaţie se mai poate scrie şi sub forma:

$$p'' = p' + \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = p' + \frac{2\sigma}{r} \tag{11.52}$$

dacă se ţine cont că în geometria diferenţială raza medie de curbură (r) a unei suprafeţe se defineşte cu ajutorul razelor principale de curbură r_1 şi r_2 prin relaţia $2/r = 1/r_1 + 1/r_2$. Generalizând, putem afirma că presiunile a două sisteme separate de o suprafaţă curbă nu sunt egale, diferenţa lor fiind determinată de coeficientul de tensiune superficială σ şi de raza medie de curbură a suprafeţei.

Formula Laplace dă numai diferenţa presiunilor în cele două faze de volum. Pentru a calcula presiunile p' şi p" se utilizează şi ecuaţia ce exprimă egalitatea potenţialelor chimice:

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p'') \tag{11.53}$$

Diferenţiind această relaţie obţinem:

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial T}\right)_{p'} dT + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial p'}\right)_T dp' = \left(\frac{\partial\mu''}{\partial T}\right)_{p''} dT + \left(\frac{\partial\mu''}{\partial p''}\right)_T dp'' \tag{11.54}$$

Utilizând expresia $d\mu = -sdT + vdp$ (s şi v fiind, respectiv, entropia şi volumul molar), în condiţii de echilibru termic (dT = 0), din (11.54) avem

$$v'dp' = v''dp'' \tag{11.55}$$

Cunoscând şi una dintre ecuaţiile de stare ale fazelor volumice $v' = v'(p')$ sau $v'' = v''(p'')$, rezultă că din ecuaţiile (11.52), (11.55) se pot determina presiunile p'(T,r) şi p"(T,r).

11.4.4. Fenomene capilare. Ascensiunea şi depresiunea capilară

Tensiunea superficială a lichidelor determină anumite fenomene specifice, numite fenomene capilare, în recipientele de dimensiuni mici (cu razele de curbură comparabile cu cele ale suprafeţelor ce limitează volumul lichidului.

Din punct de vedere al aderenţei lichidelor la suprafeţele solide, există două tipuri de suprafeţe solide: liofile şi liofobe. Dacă un lichid udă suprafaţa unui solid spunem că aceasta este *liofilă* pentru lichidul respectiv (în cazul apei - hidrofilă), iar dacă suprafaţa solidului nu e udată de lichid, ea este *liofobă* (hidrofobă).

La introducerea unui tub capilar perpendicular pe suprafaţa plană a lichidului dintr-un vas mare, se poate observa fie o *ascensiune capilară* a lichidului în cazul suprafeţelor liofile (sticlă-apă, de exemplu), fie o *depresiune capilară* în cazul lichidelor ce nu udă solidul (sistemul sticlă-mercur), aşa ca în fig. 11.10.

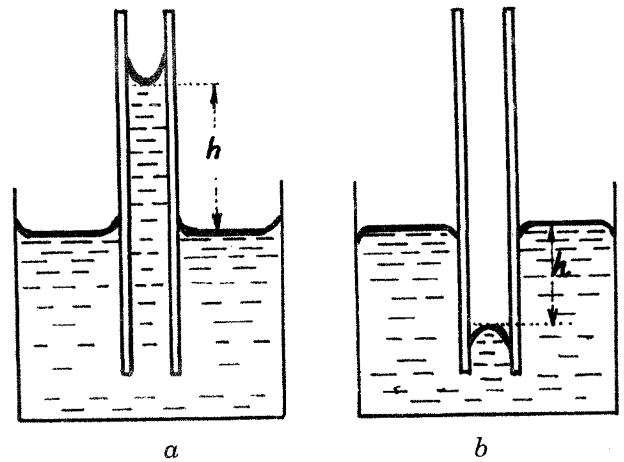


Fig. 11.10

În cazul ascensiunii în capilarul de rază r a unui lichid ce udă perfect tubul, se poate scrie condiţia de echilibru între presiunea hidrostatică exercitată de coloana de lichid de înălţime h şi presiunea Laplace

$$\rho g h = \frac{2\sigma}{r}, \tag{11.56}$$

de unde $h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$.

Dacă lichidul udă tubul dar nu-l udă perfect, unghiul de racord al suprafeţei lichidului la peretele solid este $\theta \neq 0$ (aşa ca în fig. 11.11.a). În acest caz, raza meniscului de lichid este $R = r/\cos\theta$, diferită de raza r a tubului capilar şi ascensiunea lichidului în tub se determină cu relaţia lui Jurin

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g r}. \tag{11.57}$$

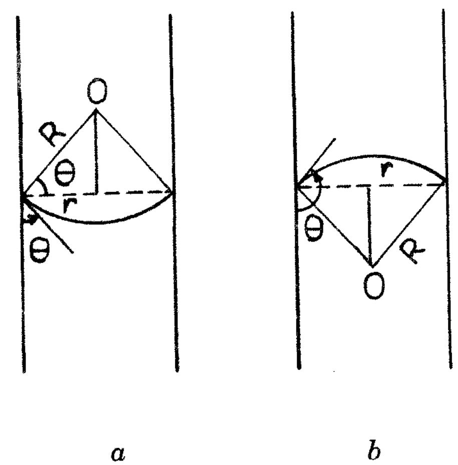


Fig. 11.11

În cazul lichidelor ce nu udă tubul capilar, unghiul de racord este obtuz $90° < \theta < 180°$ (situaţie reprezentată în fig. 11.11.b) şi depresiunea capilară se exprimă tot prin formula lui Jurin (11.57), cu $\cos\theta < 0$.

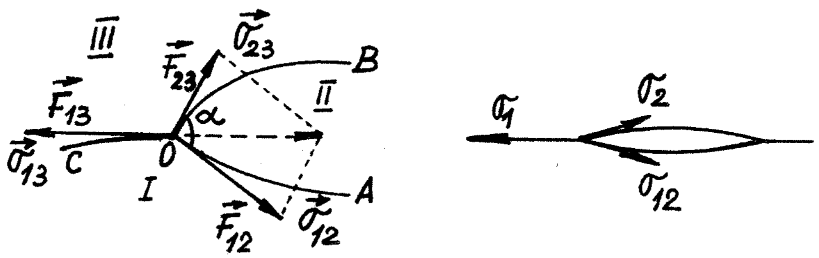
Fenomenul de udare a solidelor prezintă foarte mare importanţă în unele procese cum ar fi: curăţirea suprafeţelor, spălarea ţesăturilor, flotaţia etc. Udarea

se poate îmbunătăţi dacă în lichid se adaugă substanţe care îi micşorează tensiunea superficială şi unghiul de racord θ; acestea se numesc substanţe tensioactive (de exemplu săpunul, detergenţii, în apă).

11.4.5. Fenomene de contact la suprafaţa de separaţie a trei medii

Să considerăm trei medii diferite (trei faze volumice) separate între ele prin suprafeţe distincte. Ca exemplu, să ne imaginăm o picătură de ulei pe suprafaţa apei, reprezentată în fig. 11.12.a în secţiune printr-un plan perpendicular pe suprafaţă.

Notăm cu σ_{12}, σ_{23} şi σ_{13} coeficienţii de tensiune superficială corespunzători, respectiv, suprafeţelor de separaţie a câte două dintre cele trei medii în contact. Forţele de tensiune superficială $\vec{F}_{12}$, $\vec{F}_{23}$ şi $\vec{F}_{13}$ sunt orientate tangenţial la suprafeţele de separaţie; se obişnuieşte notarea lor cu $\vec{\sigma}_{12}$, $\vec{\sigma}_{23}$ şi $\vec{\sigma}_{13}$ atunci când sunt exprimate pentru unitatea de lungime a conturului curbei de separaţie între cele trei faze.



a b

Fig. 11.12

La echilibru, suma vectorială a acestor forţe trebuie să fie zero şi este satisfăcută relaţia

(11.58) $$\sigma_{13}^2 = \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + 2\sigma_{12} \cdot \sigma_{23} \cdot \cos\theta$$

denumită relaţia lui Neumann.

În cazul unei picături de formă lenticulară (turtită) din lichidul (II) nemiscibil cu primul lichid (mediul I în figura 11.12.b), unghiul de racord θ este foarte mic ($\theta \approx 0$). Relaţia Neumann devine

(11.59) $$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \quad \text{sau} \quad \sigma_{12} = \sigma_{13} - \sigma_{23}$$

ceea ce arată că se poate calcula coeficientul σ_{12} numit coeficient de *tensiune interfacială* la suprafaţa de separaţie dintre două faze lichide, făcând diferenţa între valorile coeficienţilor de tensiune superficială (σ_{13} şi σ_{23}) ce

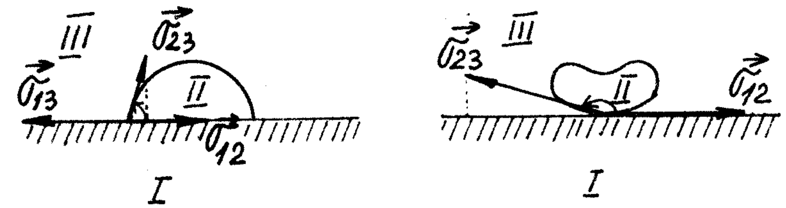
caracterizează cele două medii în raport cu un al treilea mediu (de obicei aerul).

În majoritatea cazurilor, însă, lichidele nu sunt perfect nemiscibile, aşa încât, după un timp oarecare, la suprafaţa lor de separaţie se formează soluţii saturate ale unui lichid în celălalt; lichidele nu mai sunt pure şi tensiunea interfacială se modifică.

Să mai luăm în discuţie un exemplu; *contactul lichid-solid*. Ne imaginăm o picătură de lichid pe suprafaţa unui solid (haşurat, în fig. 11.13 a şi b). Relaţia de echilibru a forţelor de tensiune superficială (11.58) devine:

(11.60) $$\sigma_{13} = \sigma_{23}\cos\theta + \sigma_{12}$$

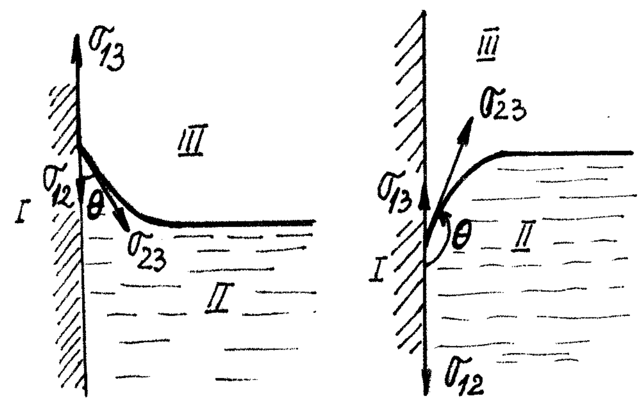
şi se mai numeşte, în acest caz, ecuaţia Young. Se poate calcula unghiul de racord θ, dacă se cunosc coeficienţii de tensiune superficială şi interfacială, prin relaţia $\cos\theta = (\sigma_{13} - \sigma_{12})/\sigma_{23}$. Dacă $\theta = 0$, lichidul udă perfect solidul şi picătura se întinde pe suprafaţa solidului, iar dacă $0 < \theta < \pi/2$, lichidul udă solidul (caz reprezentat în fig.11.13.a). În fig.11.13.b se reprezintă cazul în care lichidul nu udă solidul şi $\pi > \theta > \pi/2$.



a b

Fig. 11.13

Dacă suprafaţa de separaţie este un perete vertical al vasului în care e conţinut lichidul, avem cazul obişnuit al aderenţei lichidului la un perete solid, reprezentat schematic în figura 11.14.a pentru lichide ce udă vasul şi în figura 11.14.b în cazul lichidelor ce nu udă solidul. Şi în acest caz se aplică ecuaţia Young, sub forma (11.60).



a b

Fig. 11.14

Dacă suprafaţa solidului este rugoasă, ecuaţia Young se aplică fiecărui element al suprafeţei, iar unghiul ce se observă între suprafaţa lichid/gaz şi suprafaţa aparentă a solidului va varia în funcţie de poziţia liniei de contact. Unghiul de contact θ este afectat de asemenea de prezenţa moleculelor adsorbite pe suprafaţă (vezi, de exemplu, aderenţa apei pe peretele unui pahar care prezintă urme de grăsimi). Unghiul θ depinde şi de "istoria" suprafeţei, adică de faptul dacă a fost sau nu udată anterior de acelaşi lichid sau dacă frontiera de separaţie lichid / gaz / solid avansează sau regresează; spunem că există un fenomen de histerezis al unghiului de contact.

Dacă starea suprafeţei este fixată (inclusiv "istoria" ei), atunci unghiul de contact are o valoare bine definită; constanţa unghiului de contact într-un sistem dat (în anumite condiţii) reprezintă a doua lege Laplace a capilarităţii.

11.5. Vaporizarea lichidelor

11.5.1. Aspecte fenomenologice privind vaporizarea

La orice temperatură, de la suprafaţa unui lichid se desprind o parte din molecule, formând vapori deasupra lichidului, fenomen numit evaporare. Pentru a părăsi lichidul, moleculele ce se evaporă trebuie să învingă forţele de atracţie ale celorlalte molecule din lichid şi să învingă presiunea exterioară a vaporilor deja formaţi; deci o astfel de moleculă trebuie să aibă o energie cinetică de agitaţie termică suficient de mare. Transformarea unei părţi a moleculelor lichidului în vapori se face pe baza moleculelor mai rapide, ce părăsesc lichidul, ceea ce conduce la răcirea acestuia.

Simultan cu trecerea lichidului în faza de vapori are loc şi trecerea inversă a unor molecule de vapori în lichid – fenomen numit condensare. Dacă un astfel de proces are loc într-un spaţiu închis, se ajunge la o stare de echilibru dinamic. Acest fenomen se poate realiza în mai multe moduri distincte:

- vaporizarea în vid (în spaţiu închis),
- vaporizarea în prezenţa altor gaze în spaţiul de vaporizare,
- evaporarea (ce se realizează numai la suprafaţa lichidului) şi
- fierberea, în care vaporizarea are loc în întreaga masă a lichidului, la temperatura critică de fierbere (T_f).

La această temperatură corpul se prezintă sub forma unui amestec de două faze (lichid şi vapori) în întreg volumul său. Temperatura de fierbere rămâne constantă până când toată substanţa se transformă în vapori, energia absorbită de lichid de la sursa de căldură servind la învingerea forţelor de coeziune.

Primele trei tipuri de procese de vaporizare pot avea loc la orice temperatură; viteza de vaporizare este cu atât mai mare cu cât temperatura lichidului e mai mare.

În cazul vaporizării în vid, vaporii nesaturaţi respectă legile gazelor ideale; vaporii saturanţi nu se supun acestor legi, iar când presiunea lor devine egală cu presiunea exterioară ($p_s = p_{ext}$), lichidul începe să fiarbă.

Dacă mai există şi alte gaze deasupra lichidului, presiunea vaporilor săi saturanţi nu se modifică, dacă se respectă condiţia ca să nu aibă loc reacţii chimice între substanţele respective. Presiunea totală se calculează respectând legea Dalton pentru calculul presiunii unui amestec de gaze.

În cazul evaporării lichidului numai de la suprafaţă, viteza de evaporare v exprimată prin masa vaporilor ce părăsesc lichidul în unitatea de timp (m/t) este dată de relaţia

$$v = A \cdot S \cdot \frac{P_m - P}{H}, \tag{11.61}$$

în care S este suprafaţa liberă a lichidului, H – presiunea atmosferică, P_m – presiunea maximă a vaporilor saturanţi corespunzătoare temperaturii la care se află lichidul, iar P este presiunea vaporilor nesaturanţi existenţi în atmosferă. Coeficientul A depinde de natura lichidului, fiind mai mare în cazul lichidelor uşor volatile decât în cazul celor ce se evaporă mai greu. Un lichid pur fierbe totdeauna la aceeaşi temperatură, dacă presiunea e aceeaşi. Temperatura de fierbere se menţine constantă dacă presiunea este constantă.

Căldura latentă de vaporizare a unei mase m de lichid este $Q_v = \lambda_v \cdot m$, unde λ_v reprezintă căldura latentă specifică de vaporizare.

Fierberea este o tranziţie de fază de ordinul întâi, pentru care se respectă ecuaţia Clapeyron-Clausius (relaţia 5.100), din care se poate afla cât este creşterea dT a temperaturii de fierbere a unui lichid atunci când presiunea creşte cu dP:

$$dT = T_f \cdot \frac{V_v - V_l}{\lambda_v} \cdot dP, \tag{11.62}$$

unde V_v şi V_l reprezintă, respectiv, volumul molar în faza de vapori şi V_l – volumul molar al lichidului.

11.5.2. Explicaţia cinetică a fenomenului de vaporizare

Pentru a explica din punct de vedere cinetic vaporizarea lichidelor, se presupune valabilă o distribuţie a vitezelor moleculelor de lichid de acelaşi tip ca şi distribuţia vitezelor moleculelor gazelor ideale (distribuţia Maxwell).

Să considerăm lichidul format din molecule identice, de masă m, în echilibru termic la temperatura T. Pentru a putea părăsi lichidul, o

moleculă cu viteza v trebuie să aibă energie cinetică suficientă pentru a învinge atracția forțelor de coeziune între molecule:

(11.63) $$\frac{mv^2}{2} \geq L,$$

unde L este lucrul mecanic al forțelor de coeziune. Componenta minimă a vitezei unei molecule, orientată perpendicular pe suprafața lichidului, trebuie să fie $v_0 = \sqrt{2L/m}$ pentru ca aceasta să poată ieși din lichid.

Dacă distribuția moleculelor după componentele v_x, v_y, v_z ale vitezei este de tip Maxwell (§ 6.4.3), probabilitatea ca o moleculă să aibă componentele vitezei în intervalele $[v_x, v_x + dv_x]$, $[v_y, v_y + dv_y]$ și $[v_z, v_z + dv_z]$ este dată de expresia (6.56).

Să calculăm numărul de molecule din unitatea de volum care au la un moment dat componenta v_z a vitezei în intervalul $[v_z, v_z + dv_z]$, independent de valorile celorlalte componente ale vitezei. Aceasta se obține prin integrare după componentele v_x și v_y:

(11.64) $$dn = n_l\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-mv_z^2/2kT} \cdot dv_z \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} \cdot dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_x^2/2kT} \cdot dv_x =$$
$$= n_l\left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-av_z^2} \cdot dv_z \left(\sqrt{\frac{\pi}{a}}\right)^2 = n_l\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-av_z^2} \cdot dv_z$$

unde n_l reprezintă numărul moleculelor de lichid din unitatea de volum și $a = m/2kT$.

Numărul de molecule dN_l care părăsesc în unitatea de timp unitatea de arie din suprafața liberă a lichidului este cuprins într-un cilindru cu aria bazei egală cu o unitate și înălțimea v_z, adică de volum $v_z \times 1$ și poate fi exprimat prin relația

(11.65) $$dN_l = dn \cdot v_z = n_l \cdot \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \cdot e^{-av_z^2} \cdot v_z dv_z$$

Prin integrare, putem obține numărul moleculelor cu viteze mai mari decât v_0, care părăsesc în unitatea de timp unitatea de suprafață a lichidului:

(11.66) $$N_l = n_l\left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \int_{v_0}^{\infty} e^{-av_z^2} \cdot v_z dv_z = \frac{n_l}{2}\left(\frac{1}{\pi a}\right)^{1/2} e^{-av_0^2};$$

integrarea s-a efectuat cu ajutorul integralelor Poisson (Anexa A1).

Să calculăm numărul moleculelor de vapori care, venind din toate direcțiile, intră în unitatea de timp prin unitatea de suprafață liberă a lichidului (condensează):

(11.67) $$N_v = n_v\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-av_z^2} \cdot v_z dv_z = \frac{n_v}{2}\left(\frac{1}{a\pi}\right)^{1/2},$$

unde n_v este densitatea moleculară a vaporilor. Limitele de integrare se iau între 0 și ∞ deoarece condensarea vaporilor se poate produce independent de viteza lor cu condiția să atingă suprafața lichidului.

Dacă vaporizarea are loc într-un spațiu închis, se poate ajunge la o stare de echilibru dinamic pentru care $N_v = N_l$ și

(11.68) $$n_v = n_l \cdot e^{-av_0^2} = n_l \cdot e^{-mv_0^2/2kT}.$$

Ținând cont că energia ce trebuie comunicată unui kmol de lichid pentru a se vaporiza, adică tocmai căldura latentă (unde λ = căldura latentă specifică) poate fi exprimată prin lucrul mecanic al forțelor de coeziune care împiedică vaporizarea lichidului ($\lambda \cdot \mu = N_A \cdot L$) și utilizând relația (11.63) putem scrie (11.68) sub forma:

(11.69) $$n_v = n_l \cdot e^{-\lambda\mu/RT}$$

Putem scrie această relație și în funcție de densitățile în faza lichidă ($\rho_l = n_l \cdot m$) și în cea de vapori ($\rho_v = n_v \cdot m$), sub forma

(11.70) $$\rho_v = \rho_l \cdot e^{-\lambda\mu/RT},$$

de unde, prin logaritmare obținem:

(11.71) $$\lambda = \frac{1}{\mu} RT \cdot \ln\frac{\rho_l}{\rho_v} = \frac{1}{\mu} RT \cdot \ln\frac{V_v}{V_l}$$

din care se poate calcula căldura latentă specifică de vaporizare cunoscând densitățile celor două faze sau volumele lor molare.

Să luăm acum în considerare și volumul propriu al moleculelor, de care nu am ținut cont până acum. În acest caz, volumul moleculelor este mai mic și relația (11.71) devine:

(11.72) $$\lambda = \frac{1}{\mu} RT \cdot \ln\frac{V_v - b}{V_l - b},$$

unde b este covolumul, a cărui semnificație fizică s-a văzut atunci când s-a studiat comportarea gazelor reale (§ 9.2.1).

11.5.3. Dependența de temperatură a presiunii vaporilor saturanți

Să exprimăm acum relația (11.69) în funcție de presiunea vaporilor ($p_v = n_v \cdot k \cdot T$) și de presiunea în faza lichidă ($p_l = n_l \cdot KT$), sub forma

(11.73) $$P_v = P_l \cdot e^{-\mu\lambda/RT} = n_l \cdot kT \cdot e^{-\mu\lambda/RT}.$$

Observăm că presiunea vaporilor saturanți (adică a vaporilor ce sunt în stare de echilibru dinamic cu lichidul din care provin) depinde

exponențial de temperatura lichidului. Pentru intervale largi de temperatură, mărimile n_1 și λ depind la rândul lor de temperatură, dar pentru un interval mai îngust de variație a temperaturii ele se pot considera constante. Relația (11.73) se poate obține și plecând de la ecuația Clapeyron-Clausius valabilă pentru toate transformările de fază de ordinul I (§ 5.3.2).

În practică e mai ușor de utilizat (11.73) sub forma:

$$\ln P_v = -\frac{\mu\lambda}{RT} + \ln T + C, \tag{11.74}$$

unde $C = \ln(k \cdot n_1)$ este o constantă caracteristică fiecărui lichid. Termenul al doilea din (11.74) dă o variație lentă a lui P cu temperatura, așa încât, în primă aproximație el se poate considera constant și ecuația (11.74) ia forma:

$$\ln P_v = -\frac{\mu\lambda}{R} \cdot \frac{1}{T} + C_1. \tag{11.75}$$

Astfel, dependența presiunii vaporilor saturanți de temperatură poate fi reprezentată grafic în coordonate semilogaritmice $\ln P_v = f(1/T)$ așa ca în figura 11.15. Mărimile P_v și T se pot măsura experimental.

Calculând din acest grafic panta dreptei se poate determina căldura latentă de vaporizare a lichidului (din relația $R \cdot tg\beta = -\mu \cdot \lambda$).

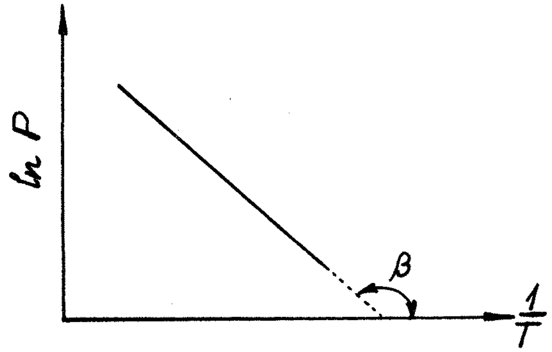


Fig. 11.15

11.5.4. Dependența presiunii vaporilor saturanți de curbura suprafeței lichidului

Să ne imaginăm o picătură sferică ce se evaporă. Pe măsura evaporării, raza picăturii scade și ca urmare se micșorează suprafața picăturii; energia superficială a lichidului din picătură se micșorează de asemenea.

Se știe că orice sistem termodinamic tinde să treacă într-o stare de echilibru în care energia să fie minimă. Datorită acestui fapt, dacă într-un vas închis se găsește un lichid cu suprafața plană și pe pereții vasului se află picături sferice din același lichid, pentru a se stabili echilibrul termodinamic picăturile se vor evapora complet și vaporii vor condensa pe suprafața plană a lichidului din vas. Aceasta înseamnă că presiunea vaporilor saturanți deasupra picăturilor mici de lichid (sau, în general, deasupra unei suprafețe convexe) este mai mare decât deasupra suprafeței plane a restului lichidului.

Energia superficială nu se modifică în timpul evaporării lichidului de pe o suprafață plană deoarece atât σ, cât și aria suprafeței nu se modifică prin evaporare.

Să încercăm să calculăm cu cât diferă presiunea vaporilor saturanți deasupra unei suprafețe curbe față de cea de deasupra unei suprafețe plane. Considerăm un vas închis ce conține un lichid în care este introdus parțial un tub capilar (ca în fig.11.16). Sub acțiunea forțelor capilare lichidul urcă în tub până la înălțimea $h = 2\sigma/\rho g r$, semnificația mărimilor fiind aceeași ca și în § 11.4.4. După stabilirea echilibrului termodinamic, vasul fiind închis, deasupra suprafeței lichidului din vas și din tubul capilar se vor găsi vapori saturanți, în câmpul gravitațional terestru. Presiunea P a vaporilor saturanți la nivelul B deasupra suprafeței concave a lichidului din tub trebuie să fie mai mică decât presiunea P_0 la nivelul A de deasupra suprafeței plane. Utilizând formula barometrică, obținem:

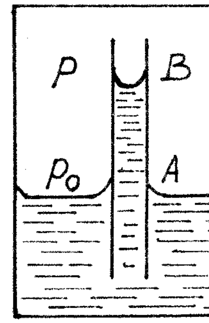


Fig. 11.16

$$P = P_0 \cdot e^{-\mu g h/RT} = P_0 \cdot e^{-\mu \cdot 2\sigma/\rho R T r},$$

sau

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\mu}{\rho R T} \cdot \frac{2\sigma}{r} \tag{11.76}$$

ρ fiind densitatea lichidului.

Se poate obține și o formulă aproximativă, mai simplă, pentru a exprima legătura între P, P_0 și raza de curbură a suprafeței. Astfel, diferența între presiunile vaporilor saturanți în punctele A și B poate fi considerată ca fiind egală aproximativ cu presiunea coloanei de vapori saturanți (cu densitatea ρ_0) de înălțime h:

$$P_A - P_B = P_0 - P = \rho_0 g h = \rho_0 g \cdot \frac{2\sigma}{\rho g r}, \text{ adică} \tag{11.77}$$

$$P = P_0 - \frac{\rho_0}{\rho} \cdot \frac{2\sigma}{r}.$$

Rezultă astfel că deasupra unei suprafețe concave de lichid presiunea este mai mică decât deasupra unei suprafețe plane, așa după cum se vede și din formula (11.76); deasupra suprafețelor convexe presiunea este mai mare decât deasupra celor plane.

Ca exemplu, să aplicăm relația (11.76) pentru o picătură sferică de apă la temperatura mediului înconjurător (300K). Cunoscând densitatea apei $\rho = 1000$ kg/m^3 și masa molară $\mu = 18$ kg/kmol rezultă că pentru o picătură de ceață cu raza de $r \cong 10^{-5}$m, raportul p/p_0 = **1,01**, adică diferența de presiune între suprafața picăturii și suprafața plană este de ~1%. Pentru

o picătură cu raza $r \cong 10^{-9}$m rezultă $P/P_0 = 3$, adică presiunea vaporilor deasupra picăturii devine triplă față de presiunea de deasupra suprafeței plane; aceste particularități joacă un rol deosebit în procesele de fierbere, de formare a picăturilor de ploaie și în fenomenele meteorologice.

11.6. Lichidele ca solide dezordonate

Multe proprietăți fizice ale lichidelor diferă numai cu puțin de acelea ale solidelor. Astfel, de exemplu, la topire modificarea relativă a volumului este destul de mică (de aproximativ 10%). Asta înseamnă că prin tranziția de la starea solidă la cea lichidă distanțele între particulele substanței se schimbă foarte puțin. De asemenea, căldura molară a corpurilor solide rămâne aproape neschimbată în timpul topirii.

Prin analiza structurală cu raze X se constată că aranjarea particulelor în lichide la temperaturi apropiate de temperatura de solidificare nu este haotică. Difractogramele de raze X ale lichidelor la temperaturi joase se aseamănă cu cele ale corpurilor solide policristaline.

Un lichid poate fi considerat ca un corp format dintr-un număr foarte mare de particule cristaline, neorientate, de mărime submicroscopică (numite regiuni cybotaxice). În intervalul fiecărei regiuni cybotaxice se menține un aranjament cristalin relativ regulat al atomilor sau moleculelor.

Pentru studiul stării lichide este la fel de importantă tratarea lichidelor ca solide dezordonate, alterate, în care ordinea la distanță dispare ca și tratarea lor plecând de la principiul continuității dintre starea gazoasă și cea lichidă.

11.6.1. Structura lichidelor. Modelul celular

Pornind de la similitudinea parțială dintre starea lichidă și cea solidă, au fost dezvoltate mai multe modele de structură pentru starea lichidă; modelul celular, modelul celular cu goluri, modelul tunel. Aceste modele asimilează lichidele cu o rețea cristalină ordonată, în care ordinea la distanță a fost distrusă; de aceea se mai numesc modele reticulare (sau de rețea) ale stării lichide.

În modelul celular ipotezele de bază sunt următoarele:

- volumul lichidului poate fi considerat ca fiind format din celule identice, fiecare celulă conținând numai o particulă (atom, moleculă, ion, în funcție de natura lichidului),
- centrele tuturor celulelor formează o rețea spațială regulată,
- particulele lichidului se mișcă în celulele lor, independent unele de altele.

Dacă notăm cu a distanța dintre centrele celulelor (aproximativ egală cu distanța dintre particulele vecine) și cu m masa unei particule,

atunci putem scrie densitatea lichidului ca $\rho = m/a^3$. Dacă notăm cu M masa unui kmol de lichid și cu N_A - numărul lui Avogadro, rezultă că $M = N_A \cdot \rho \cdot a^3$. Volumul unei celule este $v = a^3 = V/N_A$ (V este volumul molar).

Pentru a evalua volumul liber, în care se pot mișca moleculele, să considerăm că rețeaua spațială a lichidului este cubică simplă; aplicăm astfel cea de a doua ipoteză din modelul celular. Să considerăm un șir de particule din lungul axei Ox din rețea (fig. 11.17.a). Particula mobilă din centru (hașurată) se poate mișca liber în direcția Ox pe distanța maximă:

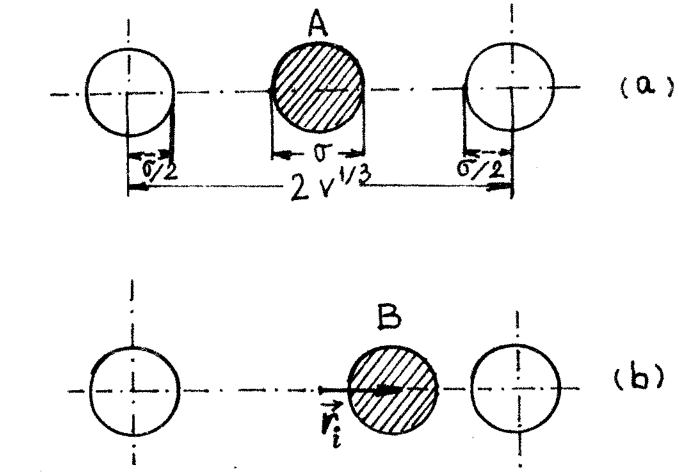


Fig. 11.17

(11.78) $$2v^{1/3} - 2\sigma = 2(v^{1/3} - \sigma),$$

unde σ reprezintă diametrul molecular.

Presupunem că în direcțiile Oy și Oz parcursul liber al unei particule este egal cu cel din direcția Ox. Volumul liber pentru mișcarea unei particule este

(11.79) $$v_f = 8(v^{1/3} - \sigma)^3.$$

Să încercăm să exprimăm acest volum în funcție de covolumul b definit în același mod ca și pentru gazele reale ce se supun ecuației Van der Waals sub forma

(11.80) $$b = 4 \cdot \frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \cdot N_A.$$

Din această relație rezultă că

(11.81) $$\sigma = 2\left(\frac{3b}{16\pi N_A}\right)^{1/3} = 0,7816\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3},$$

iar din (11.79) obținem

(11.82) $$v_f = 8\left[\left(\frac{V}{N_A}\right)^{1/3} - 0,7816\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3}\right]^3.$$

Constanta c = 0,7816 depinde de tipul de rețea spațială ales (0,7816 - pentru rețeaua cubică simplă, 0,7163 - pentru cub centrat în volum, 0,6962 - pentru rețeaua c.f.c), depinzând astfel de natura lichidului.

Să evaluăm acum integrala de configurație sau integrala stărilor (funcția de partiție) definită în § 7.2.3, ce are în acest caz expresia

$$Z_N = \frac{1}{N!}\int\cdots\int e^{-E(\vec{r})/kT}\cdot d\vec{r}_1\cdot d\vec{r}_2\cdot\ldots d\vec{r}_N, \tag{11.83}$$

cu semnificația cunoscută a mărimilor; variabila $\vec{r}$ are un caracter vectorial.

Conform celei de a treia ipoteze de bază a modelului celular, energia unei molecule nu depinde de poziția celorlalte molecule și mișcarea ei este independentă. Energia sistemului poate fi evaluată astfel, cu aproximație, printr-o sumă de termeni în care fiecare depinde de poziția unei singure molecule. Notăm cu E(O) energia potențială a unui kmol de lichid când toate particulele constituente ocupă centrele celulelor proprii și cu $\left[\Psi(\vec{r}_i)-\Psi\left(\vec{0}\right)\right]$ variația energiei potențiale când molecula i se deplasează față de centrul celulei cu vectorul $\vec{r}_i$, restul particulelor fiind considerate în centrele celulelor proprii (în fig. 11.17.b, molecula din centru se află în poziția B). Energia sistemului este:

$$E = E(O) + \sum_i\left[\Psi(\vec{r}_i)-\Psi\left(\vec{0}\right)\right]. \tag{11.84}$$

Pentru fiecare particulă $\Psi(\vec{r}_i)$ depinde numai de vectorul $\vec{r}_i$ ce reprezintă deplasarea față de centrul celulei și este independent față de mișcarea particulelor din celulele vecine (aproximația Einstein-Grüneisen).

Energia E(O) poate fi dedusă din energia molară de vaporizare (egală cu -E(O)). În cazul lichidelor moleculare, Hildebrand a arătat că energia de vaporizare depinde de parametrii T și V printr-o funcție de forma

$$E(O) = -\frac{a(T)}{V}, \tag{11.85}$$

în care a depinde de natura lichidului și de temperatura la care are loc vaporizarea.

Să calculăm integrala de configurație (11.83) utilizând volumul liber dat de relația (11.82) și energia E(O) din (11.85); considerăm pentru calculul energiei că particulele se află în centrele celulelor, deci $\vec{r}_i = 0$ și E(r) = E(O).

Obținem astfel

$$Z_N = 8^N\cdot e^{a/kTV}\left[\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} - 0,7816\left(\frac{b}{N}\right)^{1/3}\right]^{3N} \tag{11.86}$$

Se calculează apoi energia liberă a sistemului (utilizând relația 7.37) $F = -kNT\ln Z_N$ și presiunea

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_T. \tag{11.87}$$

Rezultă astfel

$$P = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V - 0,7816\, b^{1/3}\cdot V^{2/3}},$$

relație care se poate scrie

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - 0,7816\, b^{1/3}\cdot V^{2/3}) = RT. \tag{11.88}$$

Aceasta este ecuația de stare a lui Eyring, asemănătoare cu ecuația Van der Waals, de care diferă prin corecția de volum care depinde de volumul V al lichidului. Constanta c are valoarea 0,7816.

Ecuația de stare Eyring dă rezultate concordante cu datele experimentale în cazul lichidelor moleculare (eter etilic, tetraclorură de carbon, benzen etc.).

J.E.Lennard-Jones și A.F.Devonshire dau o tratare mai riguroasă a teoriei lichidelor în modelul celular; prezentarea ei iese însă din cadrul lucrării de față.

Dilatarea lichidelor se explică satisfăcător în modelul celular presupunând modificarea dimensiunilor celulelor prin încălzire. Modelul celular cu goluri dă o explicație bună atât pentru dilatarea termică, cât și pentru variația volumului lichidelor prin solidificare.

Se știe că volumul celor mai multe substanțe crește prin topire (excepție făcând apa, galiul, bismutul). Din determinări de difracție de raze X și de neutroni rezultă că numărul particulelor celor mai apropiate de o particulă dată (indicele său de coordinație) descrește prin topire. Rezultă că prin topire cresc distanțele dintre particule și descrește numărul de vecini apropiați ai unei particule date. Aceasta sugerează prezența unor locuri vacante în rețeaua spațială a lichidului, neocupate de particulele constituente, locuri numite *goluri* sau *vacanțe*.

Prezența celulelor vacante permite explicarea curgerii și difuziei lichidelor. În modelul celular cu goluri dilatarea termică poate fi explicată în principal prin creșterea numărului de goluri din rețea, la care se poate adăuga și o creștere a dimensiunilor celulelor. Se explică de asemenea tensiunea superficială și presiunea internă în lichide. Toate aceste aspecte au fost tratate teoretic de H. Eyring, D. Henderson, B.J.Stover ș.a. și s-au obținut rezultate în bună concordanță cu datele experimentale pentru lichidele ionice și moleculare.

11.6.2. Fenomene de transport în lichide

În lichide au loc fenomene de transport atunci când există o neomogenitate spațială (un gradient) de densitate, de temperatură sau de viteză ordonată a moleculelor. Aceste fenomene se supun acelorași legi fizice ca și

cele exprimate prin ecuaţiile diferenţiale ale fenomenelor de transport în gaze (cap.8).

Expresiile deduse pentru coeficienţii de transport în gaze nu sunt totuşi aplicabile la lichide.

Viscozitatea lichidelor a fost mult studiată din punct de vedere experimental; s-a constatat că majoritatea lichidelor respectă legea Newton (8.32) şi de aceea se numesc lichide newtoniene. Există însă şi lichide ne-newtoniene (cum ar fi polimerii, anumite suspensii coloidale), care sunt studiate în cadrul reologiei.

La temperaturi înalte, în apropierea temperaturii critice de tranziţie lichid-gaz, adică a punctului de inflexiune de pe izotermele Van der Waals, frecarea internă din lichide este explicată din punct de vedere cinetico-molecular prin transportul de impuls de către molecule.

La temperaturi joase, apropiate de punctul de solidificare, impulsul unei molecule variază în acord cu vibraţiile particulelor în jurul poziţiilor lor temporare de echilibru. În acest domeniu de temperaturi viscozitatea lichidelor variază după o lege exponenţială dată de Arrhenius şi De Guzmann:

(11.89) $$\eta = A \cdot T \cdot e^{E_\eta/RT},$$

unde E_η este energia de activare pentru viscozitate iar A este un factor constant.

Valorile energiei de activare pot fi corelate cu anumite proprietăţi ale lichidelor. În cazul lichidelor metalice, de exemplu, energia de activare este $E_\eta = 3RT_t$, unde R este constanta generală a gazelor şi T_t este temperatura de topire. Pentru lichide ionice energia de activare se estimează după relaţia lui Bockris: $E_\eta = 3{,}7\ RT_t$.

La lichide viscozitatea descreşte destul de rapid cu creşterea temperaturii, conform relaţiei (11.89). Reamintim că la gaze, coeficientul η creşte proporţional cu $\sqrt{T}$ (§ 8.4.2). Această comportare diferită se explică prin aceea că mecanismul cinetico-molecular al viscozităţii este diferit la lichide faţă de gaze; la lichide curgerea vâscoasă este un fenomen activat, ce necesită o energie de activare, iar la gaze se realizează prin schimb de impuls între diferite grupe de molecule.

La presiuni mari viscozitatea lichidelor creşte rapid cu presiunea, ceea ce se explică prin creşterea energiei de activare şi prin mărirea corespunzătoare a timpului de relaxare.

Fluiditatea lichidelor este mărimea fizică inversă a coeficientului de viscozitate $\rho = 1/\eta$.

Metodele de măsurare a viscozităţii lichidelor se bazează pe două relaţii ce se pot deduce în hidrodinamica clasică: relaţia Hagen-Poiseuille şi relaţia Stokes, ale căror expresii le dăm în cele ce urmează. La curgerea unui lichid printr-un tub capilar de rază R şi lungime L, sub acţiunea unei

presiuni hidrostatice P, debitul volumic al lichidului (V/t) depinde de viscozitate după relaţia Hagen-Poiseuille:

(11.90) $$\frac{V}{t} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot P}{8\eta L}.$$

Conform relaţiei Stokes, forţa F_s care se opune deplasării unei sfere de rază r într-un mediu lichid depinde de raza sferei, de viteza de deplasare şi de viscozitatea η:

(11.91) $$F_s = 6\pi r \cdot \eta \cdot v.$$

În cazul amestecurilor de lichide viscozitatea amestecului depinde de viscozităţile componenţilor puri după relaţia

(11.92) $$\frac{1}{\eta} = \frac{x_1}{\eta_1} + \frac{x_2}{\eta_2}$$

unde x_1 şi x_2 sunt concentraţiile exprimate prin fracţiile molare, iar η_1 şi η_2 sunt viscozităţile componenţilor în stare pură.

Teoria lui Eyring (modelul celular) explică din punct de vedere cinetico-molecular fenomenele de transport la lichide prin *mecanism de salt*. În modelul celular se presupune că moleculele vibrează în jurul poziţiilor de echilibru; aceste poziţii nu sunt fixe (ci numai fixate temporar) şi datorită fluctuaţiilor termice pot să apară vacanţe în vecinătatea moleculei producându-se saltul în aceste vacanţe. Deoarece la lichide viscozitatea este mai mică iar difuzia este mai intensă decât la solide, aceste salturi vor fi mai frecvente în lichide.

Utilizând ipotezele de bază ale modelului celular (§ 11.6.1), să considerăm două straturi adiacente de molecule dintr-un lichid, separate prin distanţa λ_1 (aşa ca în schiţa din fig. 11.18.a). Notăm cu λ_2 şi λ_3, respectiv, distanţele dintre moleculele vecine în celelalte direcţii (perpendicular pe direcţia de mişcare şi paralel cu ea). Presupunem că un strat alunecă peste celălalt sub acţiunea unei forţe (de forfecare). Conform legii lui Newton, forţa f pe unitatea de suprafaţă, care tinde să deplaseze un strat în raport cu stratul adiacent este proporţională cu gradientul de viteză:

(11.93) $$f = -\eta \frac{\Delta u}{\lambda_1},$$

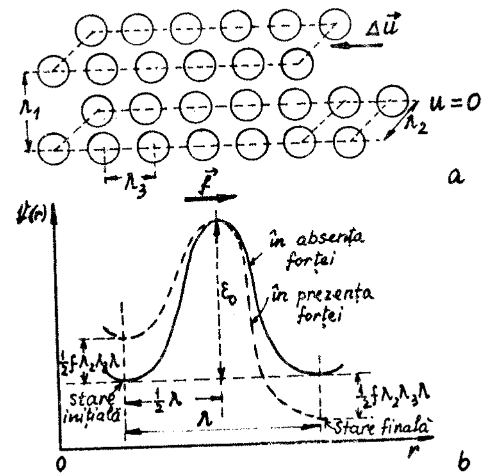


Fig. 11.18

unde Δu este diferenţa de viteză dintre cele două straturi adiacente. Mişcarea unui strat în raport cu altul implică saltul unei molecule dintr-o poziţie de echilibru în alta vecină, din acelaşi strat. Acest salt se poate produce numai când există un gol neocupat; un astfel de gol (vacanţă) se poate forma prin împingerea înainte a celorlalte molecule din strat, ceea ce necesită cheltuirea unei energii. Trecerea moleculelor dintr-o poziţie de echilibru în poziţia vecină poate fi asimilată cu trecerea sistemului peste o barieră de potenţial.

Să reprezentăm energia potenţială de interacţiune între o particulă şi restul moleculelor din cele două straturi vecine (potenţialul de interacţiune) în funcţie de distanţă (fig.11.18.b).

Să notăm cu λ distanţa ce separă două poziţii de echilibru vecine, în absenţa forţei f, adică distanţa dintre două minime ale potenţialului de interacţiune separate printr-o barieră de energie de înălţime E_0 (energia de activare la 0 K pentru o particulă). Din motive de simetrie se consideră maximul de energie la mijlocul distanţei dintre cele două minime ale energiei potenţiale.

Forţa totală ce acţionează în direcţia curgerii se aplică pe suprafaţa $\lambda_2\lambda_3$ şi este $f \cdot \lambda_2\lambda_3$. În timpul unui salt în sens direct este necesară energia $(\varepsilon_0 - \frac{1}{2}\lambda \cdot f \cdot \lambda_2\lambda_3)$, iar pentru un salt în sens invers, datorită forţei de forfecare se produce o creştere a barierei până la valoarea $(\varepsilon_0 + \frac{1}{2}\lambda \cdot f \cdot \lambda_2\lambda_3)$.

În urma calculului statistic al funcţiei de partiţie moleculară, utilizând modelul celular şi atribuind particulelor constituente o mişcare de vibraţie cu frecvenţa ν se obţine ecuaţia Eyring pentru coeficientul de viscozitate sub forma

(11.94) $$\eta = \frac{RT}{\gamma V_\mu} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot e^{E_\eta/RT} = A \cdot T \cdot e^{E_\eta/RT},$$

E_η fiind energia de activare corespunzătoare unui kmol de lichid.

Semnificaţia fizică a celorlalte mărimi din ecuaţia (11.94) este următoarea: V_μ = volumul molar, γ este un factor de structură, ce se poate deduce din condiţia $a^3 = \gamma \cdot V_\mu/N_A$, a fiind parametrul reţelei cristaline. Rezultă de aici că valorile factorului γ sunt $\gamma = 1$ pentru structura cubică simplă, $\gamma = 3\sqrt{3}/4$ pentru cea cubică centrată în volum şi $\sqrt{2}$ pentru o reţea c.f.c.

Frecvenţa medie ν se deduce presupunând că particulele lichidului execută în agitaţia lor termică o mişcare oscilatorie armonică; în calcule se asimilează aceste particule cu câte trei oscilatori armonici fiecare, la fel ca şi în teoria căldurilor specifice la solide. Frecvenţa ν este foarte apropiată de frecvenţa particulelor în starea solidă şi poate fi evaluată prin formula lui Lindemann

$$\nu = 2,8 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{\frac{T_s}{\mu \cdot V_{\mu s}^{2/3}}}$$

unde T_s este temperatura de solidificare, μ - masa molară şi $V_{\mu s}$ - volumul molar la temperatura T_s.

Dacă se cunoaşte densitatea lichidului (ρ) şi $V_\mu = \mu/\rho$, utilizând formula lui Lindemann se obţine pentru coeficientul de viscozitate relaţia

(11.95) $$\eta = \frac{R}{2,8 \cdot 10^{12}} \cdot \frac{\rho T}{\mu^{1/6} \cdot \rho_s^{1/3} \cdot T_s^{1/2}} \cdot e^{E_\eta/RT},$$

în care ρ_s este densitatea lichidului în apropierea temperaturii de solidificare.

Valorile lui η calculate prin relaţia (11.95) sunt în bună concordanţă cu datele experimentale obţinute în cazul lichidelor ionice şi moleculare. De exemplu, în cazul iodurii de rubidiu (RbI), coeficientul de viscozitate determinat experimental este $1{,}242 \cdot 10^{-2}$ Poise la temperatura T = 969,2 K, în timp ce valoarea calculată este $1{,}125 \cdot 10^{-2}$ Poise (μ = 212,37; ρ_s = 2895,9 kg/m^3, T_s = 290 K, E_η = 21,5 kJ).

Din relaţia (11.95) se poate afla energia de activare E_η, toate celelalte mărimi putându-se determina experimental sau fiind cunoscute.

Difuzia în lichide se supune aceloraşi legi ca şi fenomenul de difuzie în gaze. Conform legii lui Fick fluxul de autodifuzie, adică numărul de particule care difuzează într-o anumită direcţie în unitatea de timp prin unitatea de suprafaţă perpendiculară pe direcţia de transport este proporţional cu gradientul de concentraţie

(11.96) $$J = \frac{dN}{dSdt} = \frac{dn}{dt} = -D\frac{dn}{dz}.$$

Variaţia în timp a concentraţiei particulelor, în cazul unui flux de difuzie unidirecţional este dată de ecuaţia de difuzie:

(11.97) $$\frac{dn}{dt} = D \cdot \frac{d^2n}{dz^2}.$$

În lichidele omogene din punct de vedere chimic, coeficientul de difuzie D creşte rapid cu temperatura după o lege de forma:

(11.98) $$D = D_0 \cdot e^{-E_D/RT} = b \cdot \frac{\lambda^{-2}}{6\bar{\tau}} \cdot e^{-E_D/RT}$$

unde $\bar{\lambda}$ este distanţa medie între moleculele de lichid $\bar{\tau} = 1/\nu$ este perioada medie a vibraţiei moleculelor în jurul poziţiei de echilibru, E_D - energia de activare pentru difuzie, iar D_0 şi b_0 sunt constante de proporţionalitate.

Ecuaţia (11.98) poate fi dedusă din teoria lui Eyring într-un mod asemănător cu cel prezentat în cazul fenomenului de viscozitate.

Creşterea lui D cu temperatura poate fi explicată prin scăderea abruptă a timpului $\bar{\tau}$ odată cu creşterea temperaturii şi prin creşterea lui $\bar{\lambda}$. La temperaturi apropiate de valoarea critică, coeficienţii de difuzie în lichide au valori apropiate de coeficientul de difuzie în gaze $D = \frac{1}{3}\bar{v} \cdot \bar{\lambda}$, unde $\bar{\lambda}$ este drumul liber mediu.

Fluxul de căldură ce apare în fenomenul de conductibilitate termică este dat şi la lichide tot de legea Fourier (ca şi la gaze):

$$J_Q = \frac{dQ}{dt \cdot dS} = -K \cdot \frac{dT}{dx} \quad \text{sau} \quad \vec{J}_Q = -K\,\overrightarrow{\text{grad}\,T}, \tag{11.99}$$

cu semnificaţia fizică a mărimilor cunoscută de la studiul fenomenelor de transport în gaze (§ 8.3). Coeficientul de conductivitate termică este o constantă de material şi depinde în cazul lichidelor de temperatură (creşte cu T).

Conductivitatea termică a lichidelor variază în limite foarte largi, fiind în general mult mai mare decât la gaze; de exemplu, apa lichidă are coeficientul de conductivitate termică K = 0,6 J/(m·s·K) iar la gaze K e cuprins între 0,014 şi 0,14 J/(m·s·K). La solide, dăm ca exemplu un izolator termic - asbestul, cu K = 0,11 J/(m.s.K) şi un bun conductor termic - grafitul având K = 118,8 J/(m·s·K).

Fenomenul de transport al sarcinilor electrice prin lichide conductoare, deşi înrudit cu celelalte fenomene de transport prezentate aici, se tratează în lucrări de electricitate şi de chimie fizică.

11.7. Cristale lichide (Starea mezomorfă)

Starea mezomorfă, sau de cristal lichid, reprezintă starea materiei ce posedă simultan proprietăţile unui solid cristalin (de exemplu anizotropia spaţială a proprietăţilor fizice) şi cele ale unui lichid (fluiditate, coalescenţa picăturilor prin contact etc.).

Cristalele lichide au fost observate pentru prima dată de F.Reinitzer, botanist austriac, în 1888, apoi de fizicianul german O. Lehmann (1904) şi au primit denumirea de stare mezomorfă sau mezofază (Friedel).

Starea mezomorfă poate fi atinsă pentru unele materiale prin încălzire, iar pentru altele prin dizolvare într-un solvent cu molecule polare. În funcţie de modul de obţinere, cristalele lichide pot fi *termotrope* sau *liotrope*.

În substanţele termotrope, starea mezomorfă poate exista între două temperaturi T_1 şi T_2, denumite, respectiv, punct de topire şi punct de limpezire. La încălzirea substanţei solide termotrope, aceasta devine cristal lichid la temperatura T_1 şi apoi trece în starea de lichid izotrop, la o temperatură $T_2 > T_1$.

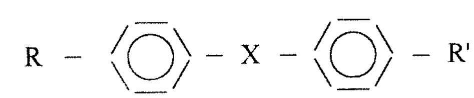
Domeniul de existenţă al cristalelor lichide liotrope este limitat de două concentraţii C_1 şi C_2, parametrul ce controlează proprietăţile acestor substanţe fiind concentraţia substanţei dizolvate. Ca exemplu de substanţe liotrope amintim: săpunurile în apă, unii polimeri în solvenţi organici.

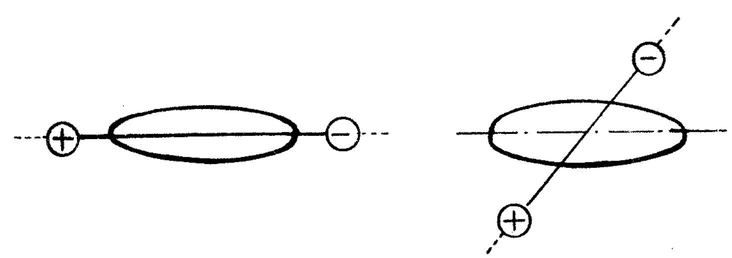
Substanţele termotrope au multe aplicaţii tehnologice, mai ales în dispozitive optoelectronice şi din acest motiv ne vom referi pe scurt, în cele ce urmează, la proprietăţile cristalelor lichide termotrope.

Moleculele cristalelor lichide termotrope au o formă foarte alungită (în formă de fus) şi un dipol electric permanent situat fie în lungul axei longitudinale de simetrie, aşa ca în fig. 11.19.a, fie perpendicular pe ea (fig.11.19.b). Ca exemplu de astfel de substanţă, să ne referim la p-azoxianisol, a cărui formulă chimică este

$$CH_3 - O - C_6H_4 = \underset{\diagdown O \diagup}{N - N} = C_6H_4 - O - CH_3$$

sau



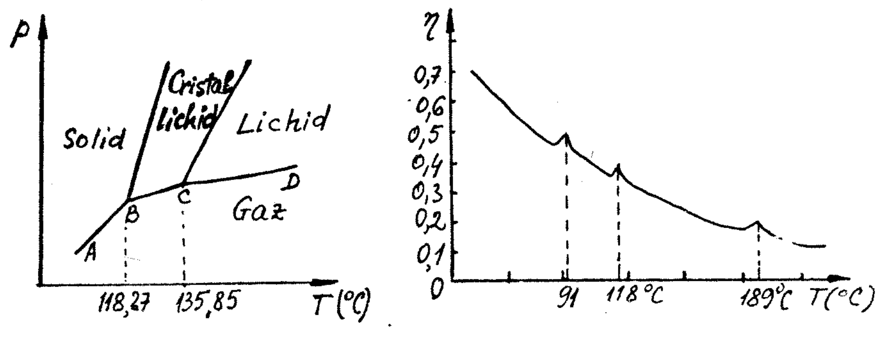


a *b*

Fig. 11.19

În moleculele compuşilor organici de acest tip, două molecule de benzen sunt legate între ele printr-o moleculă rigidă (X) şi la cele două capete se află terminaţii flexibile (R şi R').

Cristalele lichide se deosebesc prin proprietăţile lor atât de cristalele solide, cât şi de lichidul izotrop corespunzător. Dacă se încălzeşte un cristal solid de p-azoxianisol, la temperatura de 118,27°C acesta se transformă într-un lichid tulbure, uşor şi mobil, care reprezintă faza de cristal lichid. Reprezentăm în fig. 11.20.a presiunea de vapori a acestei substanţe, în funcţie de temperatură (diagrama de echilibru fazic). Dacă cristalul lichid se încălzeşte în continuare până la 135,85°C, se produce brusc limpezirea lui şi transformarea într-un lichid limpede, izotrop. Atât temperatura de topire a cristalelor solide cât şi temperatura de limpezire a mezofazei cresc cu presiunea.



a b

Fig. 11.20

Tranziţiile de fază din faza de cristal solid în cea de cristal lichid şi apoi în lichid izotrop, odată cu creşterea temperaturii, sunt însoţite de o variaţie discontinuă a celorlalte proprietăţi fizice; densitate, viscozitate, căldură specifică, indice de refracţie etc. Densitatea lichidului izotrop este mai mare decât cea a cristalului lichid. Viscozitatea depinde de temperatură după curba reprezentată în fig. 11.20.b; lichidul izotrop este mai puţin vâscos decât cristalul lichid. În prezenţa câmpurilor electrice şi magnetice sau a altor cauze exterioare, viscozitatea devine o mărime fizică anizotropă, având valori diferite pe diferite direcţii.

În starea mezomorfă se observă fenomenul de birefringenţă, iar în lumină polarizată convergentă se pot obţine figuri de interferenţă, cristalul lichid comportându-se ca un cristal uniax.

În funcţie de aranjarea moleculelor, se disting trei tipuri principale de cristale termotrope; cristale nematice, colestrice şi smectice.

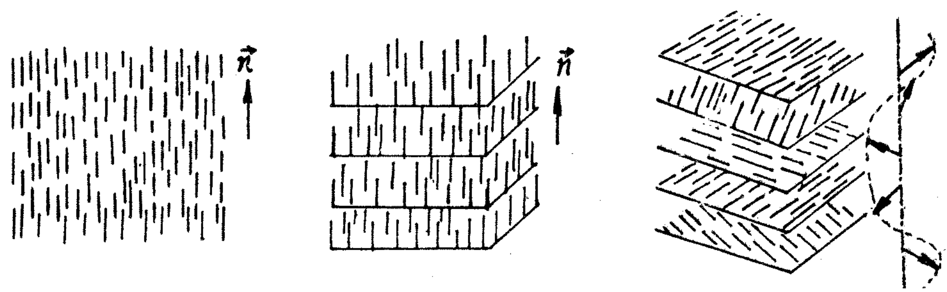


Fig. 11.21

Faza nematică este compusă din molecule alungite orientate paralel cu o direcţie oarecare preferenţială, dar cu centrele de greutate distribuite

la întâmplare (cu structura nestratificată şi aşezare moleculară paralelă). În figura 11.21.a este reprezentată schematic aranjarea moleculelor în cristale nematice. Direcţia preferenţială poate fi indicată printr-un vector $\vec{n}$ numit vector director.

Cristalele nematice prezintă viscozitate mică şi curgere normală. În 1968 Heilmeier observă în aceste cristale fenomenul de "împrăştiere sau difuzie dinamică" (dynamic scattering) care constă în inducerea unei difuzii prin acţiunea unui câmp electric asupra cristalului nematic.

Cristalele nematice sunt afectate de câmpurile electrice şi magnetice şi din acest motiv au aplicaţii numeroase în domeniul afişajului şi a vizualizării unor semnale în optoelectronică. Aplicarea câmpului electric modifică ordonarea vectorului director $\vec{n}$ şi influenţează astfel proprietăţile optice. Câmpul electric poate induce de asemenea şi alte efecte în cristalele nematice: efecte piezoelectrice, electrodinamice etc.

Faza colesterică este formată din molecule alungite aranjate în plane paralele şi echidistante (fig.11.21.b). În fiecare plan, moleculele se aliniază paralel cu o anumită direcţie preferenţială şi aceasta se roteşte cu un unghi constant de la un plan la următorul, obţinându-se astfel o configuraţie în formă de spirală când ne deplasăm pe un plan perpendicular la planele conţinând moleculele. Pasul structurii spiralate, sau pasul colestericului (distanţa ce corespunde rotirii vectorului $\vec{n}$ cu unghiul 2π) este de ordinul miilor de Å, comparabil cu lungimea de undă a luminii; prin microscopie optică se poate deci observa aranjarea moleculelor în cristale lichide.

Cristalele colesterice prezintă proprietăţi optice interesante: au activitate optică puternică şi reflexie selectivă a radiaţiilor luminoase din domeniul spectral ce corespunde pasului structurii spiralate. Încălzirea cristalului lichid produce modificarea pasului elicei, prin dilatare şi aceasta se manifestă printr-o schimbare a proprietăţilor optice.

Ca o aplicaţie a reflexiei selective în domeniul spectral vizibil, cristalele colesterice se utilizează ca indicatori de temperatură (în medicină de exemplu). De asemenea se pot utiliza pentru producerea ecranelor de televiziune color, prin transformarea impulsurilor electrice în încălziri locale corespunzătoare.

Faza smectică are structura stratificată de formă plană, în care centrele de greutate ale moleculelor sunt repartizate la întâmplare în plane paralele şi echidistante, reprezentată schematic în fig. 11.21.c.

Axa principală a moleculelor poate fi perpendiculară sau înclinată în raport cu planele conţinând centrele de greutate ale moleculelor. Structura cristalelor smectice este deci formată dintr-o serie de plane suprapuse, distanţa dintre plane fiind ceva mai mare decât lungimea moleculei. Există opt tipuri de faze smectice.

În lumină polarizată, substanţele smectice se comportă ca nişte cristale uniaxe, ale căror însuşiri nu sunt afectate de câmpurile magnetice.

Din punct de vedere cinetico-molecular, proprietăţile substanţelor în starea mezomorfă sunt explicate în teoria lui Bose (teoria grupărilor - swarms). Trebuie să se ţină cont că starea mezomorfă, deşi este anizotropă, nu are totuşi ordinea perfectă la distanţă, caracteristică stării de cristal-solid.

Moleculele alungite ale substanţelor ce se pot afla în stare mezomorfă tind să se aranjeze în poziţii paralele între ele şi să formeze grupe de catene moleculare cu orientare determinată. Aranjamentul moleculelor dintr-o astfel de grupare nu este în mod necesar paralel cu aranjamentul moleculelor din alte grupări. Faza mezomorfă poate fi considerată ca fiind formată dintr-un număr de cristale mici distribuite haotic în masa cristalului lichid; în interiorul fiecărui cristalit, orientarea moleculelor este paralelă. Deci, grupările de molecule sunt comparabile cu cristalitele, având proprietăţi similare cu cele ale solidului, fără a exista însă o aranjare rigidă a acestor grupări de molecule, care pot fi diferite ca dimensiuni.

La încălzire, grupările de molecule se micşorează din cauza intensificării agitaţiei termice, iar la temperatura de limpezire grupările devin prea mici pentru a mai împrăştia lumina şi proprietăţile se apropie de cele ale gazului (dispare fenomenul de birefringenţă). Turbiditatea cristalelor lichide e în general atribuită împrăştierii luminii de către grupările de molecule.

11.8. *Soluţii*

Soluţiile sunt sisteme fizice omogene, monofazice, formate din două sau mai multe substanţe componente (sistem policomponent) între care se face amestecarea la scară moleculară.

Componentul a cărui cantitate predomină în soluţie se numeşte de obicei solvent (dizolvant), iar celelalte componente sunt solvite (dizolvate).

Cu toate că soluţiile reprezintă un amestec omogen, în general ele nu sunt un simplu amestec mecanic asemănător amestecului de gaze inerte care nu interacţionează între ele. Procesul de dizolvare poate fi însoţit de o degajare sau de absorbţie de căldură. Între moleculele solventului şi cele ale solvitului se exercită interacţiuni, care le apropie într-o anumită măsură de compuşii chimici.

11.8.1. Clasificarea soluţiilor

Clasificarea soluţiilor se poate face după mai multe criterii: a) după starea de agregare a componenţilor înainte de amestecare, b) după natura componenţilor, c) după tipul interacţiunilor ce au loc între particule componente ale soluţiei şi d) după criterii termodinamice.

Utilizând primul criteriu de clasificare, avem: soluţii gaz în gaz, gaz în lichid, lichid în lichid, solid în lichid, gaz în solid, solid în solid. Soluţiile de tipul solid-solid sau soluţiile solide se obţin prin amestecarea substanţelor respective aduse prin topire în stare de lichid, urmată de solidificarea amestecului; aliajele metalice sunt cel mai cunoscut exemplu de soluţii solide.

În funcţie de natura componenţilor există: soluţii de neelectroliţi (sau soluţii moleculare), soluţii de electroliţi, soluţii de polimeri, soluţii metalice.

Plecând de la cel de al treilea criteriu de clasificare, există: soluţii omodinamice (în care interacţiunile moleculare între componenţi sunt de acelaşi tip) şi soluţii eterodinamice (în care există deosebiri structurale mari între componenţi şi ca urmare şi interacţiunile între particule sunt de diferite tipuri). Dăm ca exemplu de soluţii omodinamice soluţiile apă-alcool, acetonă-benzen, amestecuri de metale topite şi ca exemplu de soluţii eterodinamice soluţiile apă-electroliţi, în care sunt prezente atât interacţiuni dipol-dipol cât şi forţe electrostatice între ioni.

Din punct de vedere termodinamic există: soluţii ideale şi soluţii reale (neideale).

Soluţiile ideale sunt considerate ca un caz limită, pentru care sunt valabile relaţii termodinamice simple.

11.8.2. Soluţii ideale

Pentru simplificarea tratării termodinamice a soluţiilor se utilizează modelul de soluţie ideală ca un caz limită al soluţiilor reale (aşa după cum s-au introdus şi alte modele limită - cel al gazului ideal, cel al solidului ideal etc.).

Există două tipuri de soluţii care au proprietăţi apropiate de cele ale unei soluţii ideale şi anume:

a) soluţiile perfecte - la care legile termodinamice aplicate în cazul soluţiilor ideale sunt valabile pe întreg domeniul de concentraţii şi

b) soluţiile foarte diluate, în cazul cărora legile se aplică numai la concentraţii mici.

Soluţiile perfecte sunt formate din componenţi cu o structură chimică foarte apropiată, ale căror molecule au aproximativ aceleaşi dimensiuni (de exemplu soluţiile de brombenzen, şi clorbenzen). Formarea soluţiei are loc în acest caz fără modificări ale energiilor de interacţiune dintre molecule şi funcţiile termodinamice în soluţiile perfecte nu sunt afectate de termeni de corecţie ce s-ar datora interacţiunilor moleculare. Căldura de amestecare şi entalpia de amestecare sunt nule $(\Delta Q)_{T,P} = (\Delta H)_{T,P} = 0$, la fel şi variaţia de volum la amestecare este zero: $(\Delta V)_{T,P} = 0$.

Să urmărim în continuare câteva aspecte legate de echilibrul soluție-solvent în soluții.

În cazul soluțiilor perfecte se aplică o ecuație empirică simplă (*legea Raoult*):

(11.100) $$P_i/P_i' = x_i$$

unde P_i este presiunea de vapori a componentului i deasupra soluției, P_i' – presiunea de vapori a componentului i în stare pură și x_i este compoziția componentului i exprimată în fracții molare (adică prin raportul $x_i = n_i/n$ între numărul de moli n_i ai componentului i, i = 1, ... f, f fiind numărul de substanțe componente și numărul total n de moli din soluție).

În stare de echilibru termodinamic, potențialul chimic al componentului i în faza lichidă (în soluție) și în faza de vapori trebuie să fie egale $\mu_i(sol) = \mu_i(v)$. Dacă considerăm vaporii ca un amestec de gaze ideale cu presiunile parțiale P_i, potențialul chimic al componentului i în faza de vapori este

(11.101) $$\mu_i(v) = \mu_i^0 + RT \ln P_i = \mu_i(sol),$$

unde μ_i^0 este potențialul chimic standard al aceluiași component în stare pură, la presiunea parțială, P_i = 1 atm. La o altă presiune a componentului pur (P_i'), potențialul său chimic este:

(11.102) $$\mu_i'(T, P_i') = \mu_i^0 + RT \ln P_i'.$$

Când introducem în soluție un mol de component pur, variația potențialului chimic este

(11.103) $$\mu_i(sol) - \mu_i' = RT \cdot \ln (P_i/P_i')$$

și ținând cont de (11.100), rezultă că potențialul chimic al componentului i în soluție depinde de concentrația X_i:

(11.104) $$\mu_i(sol) = \mu_i' + RT \ln X_i$$

și de potențialul chimic al componentului pur la presiunea respectivă. Soluțiile care satisfac condiția (11.104) se numesc soluții ideale. Să reprezentăm grafic potențialul chimic al unui component în funcție de concentrația X_i exprimată în fracții molare ($0 < X_i < 1$). Pentru soluții perfecte dependența e liniară, cu panta RT = tg ρ (fig.11.22).

Principalele funcții termodinamice exprimate pentru un component al soluției se calculează în raport cu potențialul său chimic, urmând modul de calcul indicat în termodinamica gazelor. Pentru întreaga soluție funcțiile termodinamice se obțin prin însumarea funcțiilor respective corespunzătoare tuturor componenților din sistem. Astfel, volumul V al soluției

se compune din toate volumele componenților soluției; la fel, pentru entalpia H se respectă aceeași condiție de aditivitate a entalpiilor componenților:

$$V = \sum_i X_i \cdot V_i$$

$$H = \sum_i X_i \cdot H_i$$

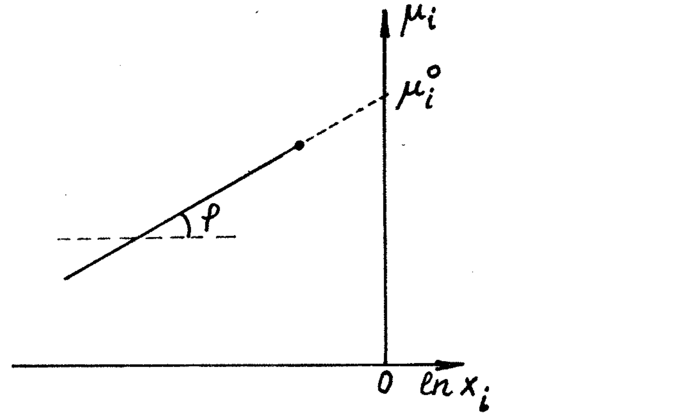


Fig. 11.22

Ținând cont că potențialul chimic se definește prin entalpia liberă pentru 1 kmol din componentul respectiv ($\mu_i = g_i$), potențialul Gibbs al soluției se scrie:

(11.105) $$G = \sum_i X_i g_i + RT \sum_i X_i \cdot \ln X_i.$$

În cazul *soluțiilor ideale diluate* (deci în care solventul are funcția molară $X_1 \to 1$ și celelalte substanțe componente au fracții molare $X_i \to 0$) se aplică o lege empirică dată de Henry

(11.106) $$P_i = K_{H_i} \cdot X_i,$$

conform căreia presiunea de vapori deasupra soluției depinde liniar de concentrația X_i a componentului i în soluție (K_{Hi} este constanta empirică Henry).

Dacă scriem condiția de echilibru a fazelor soluție-vapori, $\mu_i(sol) = \mu_i(v)$, și utilizăm expresiile (11.104) și (11.101) pentru potențialele chimice ale celor două faze, în ipoteza că vaporii se comportă ca un amestec de gaze perfecte, rezultă

(11.107) $$\mu_i^o(T, P) + RT \ln X_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i'$$

unde X_i este fracția molară a componentului i în soluție și P_i' este presiunea parțială a vaporilor săi. Mărimile $\mu_i^o(T, P)$ și $\mu_i^*(T)$ se referă, respectiv, la lichidul pur și la gazul pur la presiunea egală cu o unitate. Relația (11.107) poate fi scrisă sub forma:

(11.108) $$\frac{X_i}{P_i'} = \exp\left[\frac{\mu_i^*(T) - \mu_i^o(T, P)}{RT}\right] = \frac{1}{K_{H_i}}.$$

S-a obținut astfel expresia (11.106) a legii Henry.

Constanta K_{Hi} – este funcție de temperatură și de presiune, dar se poate arăta că la presiuni obișnuite K_{Hi} este practic independentă de presiune ($dK_i/K_i \approx 10^{-3}$).

11.8.3. Soluţii reale

Soluţiile neideale (reale) pot fi considerate, la limită, fie soluţii perfecte, care respectă legea Raoul, fie soluţii diluate, când este valabilă o dependenţă $P_i = f(X_i)$ ce respectă legea Henry (domeniile de valabilitate ale acestor legi se numesc, respectiv, domeniul ideal Raoult şi domeniul ideal Henry). Din figura 11.23 se poate vedea că în regiunea concentraţiilor medii, dependenţa $P_i(X_i)$ nu mai este liniară; o astfel de comportare o au de exemplu soluţiile apă-alcool.

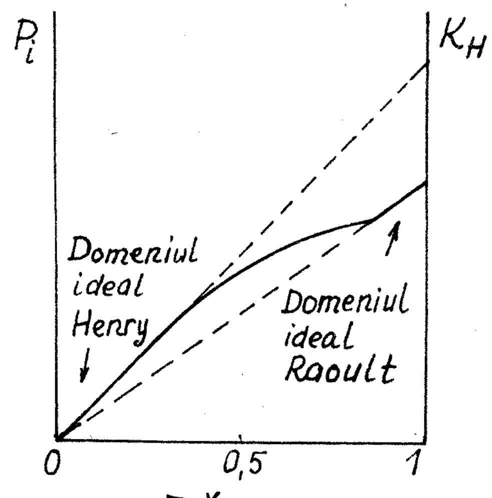


Fig. 11.23

Există şi soluţii reale pentru care abaterea de la legile soluţiilor ideale este negativă.

Tratarea termodinamică a soluţiilor reale se poate face prin introducerea unor funcţii termodinamice specifice. De exemplu, concentraţiile X_i se pot înlocui cu o funcţie a_i (T, P, X_i) numită activitate termodinamică (definită de Lewis), funcţie de temperatură, de presiune şi de fracţia molară a componentului i din soluţie. Ecuaţia (11.104) se înlocuieşte cu

(11.109) $$\mu_i(T,P,X_i) = \mu_i^\circ(T,P) + RT\ln a_i(T,P,X_i),$$

unde $\mu_i^\circ(T,P)$ este potenţialul chimic standard (egal cu entalpia liberă molară a componentului i în condiţii normale de temperatură şi presiune) şi

$$a_i(T,P,X_i) = \gamma_i(T,P)\cdot X_i$$

este activitatea termodinamică. Raportul $\gamma_i = a_i/X_i$ caracterizează abaterea soluţiei reale de la comportarea ideală. Ecuaţia (11.109) devine:

(11.110) $$\mu_i(T,P,X_i) = \mu_i^\circ(T,P) + RT\ln X_i + RT\ln\gamma_i.$$

Dacă $\gamma_i > 1$, $a_i > X_i$, soluţia are abateri pozitive faţă de comportarea ideală, iar dacă $\gamma_i < 1$ şi $a_i < X_i$, abaterile de la idealitate sunt negative.

Comparând ecuaţiile (11.109) şi (11.103), rezultă că $p_i/p_i' = a_i$, relaţie ce permite evaluarea activităţii termodinamice din valorile experimentale ale presiunii de vapori.

11.8.4. Ebulioscopie. Crioscopie

Un lichid pur se transformă în vapori la o temperatură determinată: dacă se dizolvă în acest lichid o substanţă nevolatilă, temperatura de fierbere a soluţiei (T_f) creşte faţă de temperatura de fierbere a solventului pur (T_{of}). Reprezentăm în fig. 11.24 dependenţa de temperatură a presiunii vaporilor saturanţi ai solventului pur (linie plină) şi a unei soluţii binare diluate formate din acelaşi solvent şi un solvit nevolatil (linie întreruptă). În figură sunt reprezentate curbele de echilibru: vapori-solvent pur (AC), soluţie-vapori (A'C'), solid-lichid pentru solventul pur (AB), solid-lichid pentru soluţie (A'B') şi sublimare (SA, SA'). Conform legii Raoult, la o anumită temperatură presiunea de vapori a soluţiei e mai mică decât a solventului, deci temperatura de fierbere a solventului (T_{of}) e mai mică decât temperatura de fierbere a soluţiei (T). Diferenţa $T_{eb} = T - T_{of}$ se numeşte *creştere ebulioscopică.*

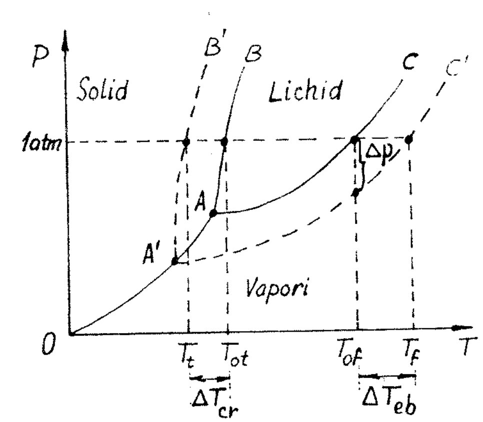


Fig. 11.24

Din curbele de topire pentru solvent şi pentru soluţie se vede că temperaturile de topire-solidificare se vor găsi la intersecţia unei izobare (de exemplu cea de 1 atm.) cu cele două curbe de topire. Diferenţa $T_{cr} = T_{ot} - T_t$ se numeşte *scăderea crioscopică,* unde T_{ot} este temperatura de topire a solventului pur şi T_t – temperatura de topire a amestecului binar.

Să considerăm o soluţie binară oarecare. Pentru coexistenţa fazelor pe o curbă de echilibru bifazic, de exemplu în cazul echilibrului soluţie lichidă-vapori curba A'C'), este necesar ca potenţialul chimic să satisfacă condiţiile de echilibru termodinamic:

(11.111) $$\mu_i(l) = \mu_i(v) \quad \text{şi} \quad d\mu_i(l) = d\mu_i(v), \quad \text{cu} \quad i = 1, 2.$$

Ţinând cont de expresia cunoscută a potenţialului chimic ($d\mu = -SdT + VdP$) şi aplicând condiţiile (11.111) pentru componentul 1 al soluţiei (solvent), obţinem:

(11.112) $$[S_1(v) - S_1(l)]dT = [V_1(v) - V_1(l)]dP \quad \text{sau}$$

$$\Delta S_1 \cdot dT = \Delta V_1 \cdot dP,$$

unde $\Delta S_1 = S_1(v) - S_1(1)$ reprezintă diferenţa între entropiile molare corespunzătoare fazei de vapori şi celei lichide, iar $\Delta V_1 = V_1(v) - V_1(1)$ = diferenţa între volumele molare ale celor două faze, considerate pentru solventul pur (i = 1).

În general volumul vaporilor este cu mult mai mare decât volumul de lichid din care provine, $V_1(v) >> V_1(1)$ aşa încât putem aproxima $\Delta V_1 \approx V_1 = RT/P_0$, presupunând că vaporii se comportă ca un gaz ideal. Relaţia (11.112) devine

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V_1}{\Delta S_1} = \frac{T \cdot V_1}{T \cdot \Delta S_1} = \frac{RT^2}{P_0 \cdot \lambda_1}, \quad (11.113)$$

unde λ_1 este căldura latentă molară de vaporizare a solventului.

În cazul soluţiilor binare diluate, cu dizolvantul nevolatil, caz în care faza de vapori e formată numai din vaporii solventului, legea Raoult se scrie sub forma $\Delta P/P_0 = X_2$, unde P este presiunea de vapori a soluţiei, P_0 – presiunea de vapori a solventului pur, $\Delta P = P_0 - P$ şi X_2 – fracţia molară a substanţei dizolvate. Din (11.113) obţinem

$$T = \frac{\Delta P}{P_0} \cdot \frac{RT^2}{\lambda_1} = \frac{RT^2}{\lambda_1} \cdot X_2 = K_{eb} \cdot X_2, \quad (11.114)$$

$K_{eb} = RT^2/\lambda_1$ fiind constanta ebulioscopică ce caracterizează solventul.

După cum reiese din această ecuaţie, creşterea temperaturii de fierbere a soluţiei într-un solvent dat depinde numai de fracţia molară a substanţei dizolvate (adică de numărul de moli de substanţă dizolvată raportat la numărul total de moli ai soluţiei) şi nu depinde de natura substanţei dizolvate. Relaţia se aplică numai pentru dizolvarea moleculară; când substanţa dizolvată disociază, trebuie să se ţină cont de numărul total de particule existente în soluţie (disociate şi nedisociate).

Un fenomen similar celui ebulioscopic este fenomenul de crioscopie care constă în scăderea temperaturii de solidificare a soluţiilor în comparaţie cu solventul pur. În cazul dizolvării moleculare a substanţelor, aplicând ecuaţiile de echilibru termodinamic (11.111) pentru curbele AB şi A'B' (fig.11.13) obţinem:

$$T_{cr} = \frac{RT^2}{\lambda_s} \cdot X_2 = K_{cr} \cdot X_2, \quad (11.115)$$

care arată cu cât coboară punctul de îngheţare al soluţiei faţă de solventul pur. $K_{cr} = RT^2/\lambda_s$ este constanta crioscopică a solventului, iar λ_s - căldura latentă molară de solidificare.

Creşterea ebulioscopică a temperaturii de fierbere şi scăderea crioscopică a temperaturii de îngheţare au numeroase aplicaţii: determinarea maselor moleculare ale substanţelor prin aplicarea relaţiilor (11.114) şi (11.115), scăderea temperaturii de îngheţare a apei, iarna, prin amestec de apă şi sare, obţinerea mai economică a fontei şi a altor aliaje prin scăderea temperaturii de topire a Fe în prezenţa C sau a altor elemente de aliere etc.

11.8.5. Osmoza. Presiunea osmotică

Dacă într-un vas separat în două compartimente printr-un perete poros se pun două soluţii ale aceluiaşi solvent, cu concentraţii diferite, se constată că atât moleculele solventului cât şi cele ale solvitului trec prin peretele poros, numit membrană sau *perete permeabil*, până când se ajunge la o stare de echilibru termodinamic între cele două soluţii.

Există însă *membrane semipermeabile* care permit trecerea numai a moleculelor mici ale uneia din substanţe dar nu şi trecerea moleculelor mai mari ale altor substanţe. De exemplu, dacă în tubul în formă de U din fig. 11.25 există un perete semipermeabil AB, punând iniţial apă în ramura 1 şi o soluţie de apă cu zahăr sau zaharoză în ramura 2 (până la nivelul 00'), după câteva ore se constată că nivelul lichidului în ramura 2 creşte, iar în ramura 1 scade.

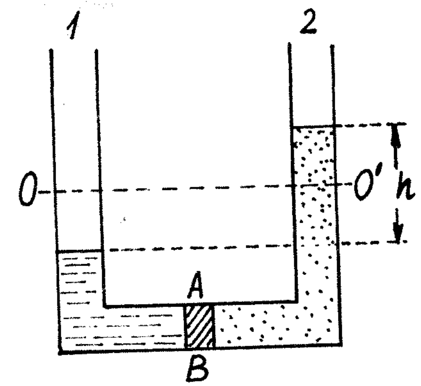


Fig. 11.25

Fenomenul de trecere spontană a moleculelor solventului în soluţie prin membranele semipermeabile se numeşte *osmoză*. Membranele semipermeabile sunt în general de natură organică, membrane din intestine sau vezica animală (permeabile pentru apă); celofanul e o foarte bună membrană semipermeabilă ce poate fi utilizată pentru realizarea experienţei din fig. 11.25. Prin membranele semipermeabile trec în general moleculele ale căror dimensiuni sunt mai mici decât porii membranei şi sunt oprite celelalte molecule.

Osmoza se produce întotdeauna dinspre soluţia mai diluată (sau dinspre solventul pur) spre soluţia mai concentrată. Dacă aplicăm formula (11.104) pentru calculul potenţialului chimic al soluţiei, ţinând cont că $X_2 < 1$, rezultă μ(soluţie) < μ^o(solvent) şi pentru realizarea echilibrului termodinamic moleculele trec de la potenţialul chimic mai mare spre zona cu potenţial chimic mai mic. Deci, ori de câte ori există o diferenţă de potenţial chimic între două regiuni ale unei soluţii, separate printr-o membrană semipermeabilă, va apărea un flux de difuzie unidirecţional prin membrană.

Să considerăm că osmoza are loc în soluţii diluate, în care moleculele solvite sunt depărtate unele de altele şi interacţionează slab, ansamblul lor putând fi asimilat cu un gaz ideal. Energia cinetică medie de agitaţie termică la o temperatură dată T este aceeaşi pentru moleculele solventului şi ale substanţei dizolvate; conform formulei pentru presiune a teoriei cinetico-moleculare a gazelor ideale, presiunea osmotică este

$$P_0 = \frac{2}{3} \cdot n \cdot \frac{m \cdot \overline{v^2}}{2} = n \cdot kT,$$

unde n = N/V' este numărul de molecule solvite în unitatea de volum a soluției (V' = volumul soluției).

Dacă exprimăm concentrația soluției sub forma c = M/V' (kg/m^3), M fiind masa de substanță dizolvată în volumul V' și aplicăm particulelor solvite ecuația de stare a gazelor ideale, ($P_0 \cdot V' = \frac{M}{\mu} RT$), rezultă că presiunea osmotică este

(11.116) $$P_0 = \frac{c}{\mu} RT$$

relație dată de Van't Hoff.

Presiunea osmotică poate fi determinată experimental cu un dispozitiv asemănător celui prezentat în fig. 11.25 (numit osmometru), măsurând denivelarea h a coloanelor de lichid, atunci când se realizează echilibrul termodinamic și este îndeplinită condiția de echilibru a presiunilor.

(11.117) $$P_0 = \frac{c}{\mu} RT = \rho_l \cdot g \cdot h,$$

ρ_l fiind densitatea soluției. Dacă se măsoară h se poate calcula, de asemenea, masa molară μ a substanței dizolvate.

În cazul soluțiilor de electroliți, presiunea osmotică e mai mare decât cea calculată prin formula (11.116) ceea ce se explică prin existența unui număr mai mare de particule datorită disocierii în ioni pozitivi și negativi.

Fenomenul de osmoză are numeroase aplicații în natură. Foarte multe procese biologice au ca explicație osmoza. Concentrațiile diferitelor substanțe în compartimentele diferite ale organismelor vii sunt diferite. De exemplu, celulele absorb din sânge și limfă glucoză și aminoacizi, concentrațiile acestora fiind mai mari în celule. Trecerea apei din țesutul conjunctiv în sânge și invers, eliminarea surplusului de apă sau de săruri prin rinichi implică mecanisme de osmoreglare.

În studiul soluțiilor ideale ne-am bazat pe o serie de legi limită: legea Raoult, legea ebulioscopică, legea crioscopică, legea Van't Hoff ce se referă, respectiv, la scăderea relativă a presiunii de vapori în soluții, creșterea ebulioscopică, scăderea crioscopică a temperaturii de înghețare, presiunea osmotică. Toate aceste proprietăți nu depind de natura substanței dizolvate ci numai de concentrația ei și se numesc *proprietăți coligative*. Constantele (K_{eb}, K_{cr}, etc) depind de proprietățile solventului. Toate soluțiile diluate ale aceluiași solvent cu diferite substanțe dizolvate (cu aceeași concentrație) vor avea aceeași presiune de vapori, aceeași temperatură de fierbere, aceeași temperatură de solidificare și aceeași presiune osmotică.

11.9. *Transformări de fază*

Ne-am ocupat până acum, în principal, de studiul cinetico-molecular al unor sisteme omogene aflate în stare lichidă, solidă, de gaz sau de cristal lichid, arătând sumar și modul în care se poate realiza trecerea de la o stare de agregare la alta, sau de la o fază la alta (§ 5.3.2, § 9.3.3, § 11.5).

O parte omogenă a unui sistem termodinamic, caracterizată prin proprietăți termodinamice identice (sau care se schimbă continuu de la punct la punct) și care este separată de alte părți ale sistemului prin suprafețe bine definite poartă denumirea de *fază*. Un sistem format dintr-o singură fază este omogen, iar unul compus din mai multe faze este eterogen (de exemplu, zăpada la 0°C conține două faze – solidă și lichidă). Într-un sistem eterogen ale cărui faze sunt în echilibru termodinamic, o mică variație a condițiilor exterioare (de exemplu absorbția sau cedarea unei cantități de căldură) este urmată de trecerea unei cantități de substanță dintr-o fază în alta (v. § 5.3.2).

La trecerea unui sistem dintr-o fază în alta, adică atunci când are loc o *tranziție de fază*, se observă o serie de discontinuități ale mărimilor fizice exprimate prin derivatele parțiale de ordinul I sau de ordinul al doilea ale potențialelor termodinamice. Apar astfel discontinuități ale entropiei (ce se manifestă prin existența unei călduri latente de tranziție), sau discontinuități de volum, de polarizare electrică, de magnetizare a mediului, în cazul substanțelor dielectrice, respectiv magnetice.

Am văzut că o tranziție de fază de ordinul I este însoțită totdeauna de căldură latentă de transformare. Tranzițiile de fază de ordinul al doilea (fără căldură latentă de transformare) prezintă discontinuități ale mărimilor fizice legate de derivatele parțiale de ordinul al doilea ale potențialelor termodinamice (călduri specifice, coeficienți de dilatare și de compresibilitate, susceptibilitate electrică, magnetică, etc.). De exemplu, trecerea substanțelor din stare feromagnetică în stare paramagnetică, prin încălzire deasupra unei temperaturi critice numită temperatură Curie, este o tranziție de fază de ordinul al doilea; de asemenea, trecerea unor substanțe din stare normală în stare supraconductoare (la temperaturi scăzute, în absența câmpului magnetic).

Studiul unor astfel de transformări de fază, ca și studiul în detaliu al transformărilor de stare de agregare, constituie însă un capitol de sine stătător al fizicii, care va fi tratat într-o lucrare viitoare.

A N E X A I

Evaluarea integralelor de forma: $I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$

Să evaluăm mai întâi integrala lui Poisson, definită ca

(A.1) $$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx,$$

ce poate fi scrisă şi în funcţie de variabila y:

(A.2) $$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy.$$

Înmulţind aceste două relaţii, obţinem:

(A.3) $$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx\, dy,$$

integrala dublă extinzându-se la întreg planul xy. Dacă transformăm coordonatele carteziene (x,y), în coordonate polare, (r,ρ), ţinînd cont că $x^2 + y^2 = r^2$ şi $dS = r \cdot d\rho \cdot dr$, relaţia (A.3) devine:

(A.4) $$I^2 = \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} e^{-r^2} r\, dr\, d\rho = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-r^2} r\, dr = -\pi \int_0^{\infty} d(e^{-r^2}) = \pi$$

de unde

(A.5) $$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

Deoarece e^{-x^2} este o funcţie pară de x, rezultă că:

(A.6) $$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Să evaluăm acum integralele I_n. Utilizînd substituţia $y = x\sqrt{a}$, obţinem $x = y/\sqrt{a}$, $dx = dy/\sqrt{a}$ şi pentru n = 0, rezultă:

(A.7) $$I_0 = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

În acelaşi mod, pentru n = 1, obţinem:

(A.8) $$I_1 = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} y e^{-y^2} dy = \frac{1}{2a}$$

În continuare, toate celelalte integrale I_n, pentru orice n întreg $n \geq 2$, se calculează integrând succesiv prin părţi şi exprimându-le prin I_0 şi I_1. Astfel,

(A.9) $$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = -\frac{1}{2a}\int_0^{\infty} d(e^{-ax^2}) x^{n-1} = -\frac{1}{2a}[e^{-ax^2}x^{n-1}]_0^{\infty} +$$
$$+\frac{n-1}{2a}\int_0^{\infty} x^{n-2} \cdot e^{-ax^2} dx = \left(\frac{n-1}{2a}\right) I_{n-2} = I_n$$

care poate constitui o formulă de recurenţă pentru I_n.

Un alt procedeu pentru evaluarea integralelor I_n se poate obţine dacă observăm că:

(A.10) $$I_2 = -\frac{dI_0}{da} = \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2}$$
$$I_3 = -\frac{dI_1}{da} = \frac{1}{2a^2}$$
$$I_4 = -\frac{dI_2}{da} = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}$$

....

$$I_{n+2} = -\frac{dI_n}{da}$$

Din (A.9) sau (A.10) putem calcula integralele

(A.11) $$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx \quad \text{şi} \quad I'_n = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-ax^2} dx,$$

pentru orice valoare a lui n – număr întreg ($n \geq 2$).

Dăm în continuare, ca exemplu, câteva dintre valorile acestor integrale, mult utilizate în fizica statistică:

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \qquad I'_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \qquad I'_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-ax^2} dx = 0$$

$$I_2 = \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2} \qquad I'_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2}$$

$$I_3 = \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2} \qquad I'_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = 0$$

$$I_4 = \int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2} \qquad I'_4 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{4}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}$$

ANEXA II

Constante fizice

Denumire	Simbol	Valoare numerică
Numărul lui Avogadro	N_A	$6,02252 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Numărul lui Loschmidt	N_L	$2,686754 \times 10^{25}$ m^{-3}
Constanta universală a gazelor perfecte	R	8,3144 J/(mol·K)
Constanta lui Boltzmann	k	$1,380662 \times 10^{-23}$ J/K
Constanta lui Planck	h	$6,6261 \times 10^{-34}$ J·s
Unitatea atomică de masă	u.a.m.	$1,66056 \times 10^{-27}$ kg
Constanta Stefan-Boltzmann	σ	$5,67032 \times 10^{-8}$ Wm^{-2}K^{-4}
Sarcina electrică elementară	e	$1,6021892 \times 10^{-19}$ C
Masa de repaus a electronului	m_e	$9,109534 \times 10^{-31}$ kg
Masa de repaus a protonului	m_p	$1,6726485 \times 10^{-27}$ kg
Masa de repaus a neutronului	m_n	$1,6749543 \times 10^{-27}$kg

Condiţii normale pentru gazul ideal:

- Presiunea	P_0	1 atm = 760 Torr = $1,01325 \times 10^5$ Pa
- Temperatura	T_0	0°C = 273,15 K
- Volumul molar	V_0	$22,41383 \times 10^{-3}$ m^3/mol.

Factori de conversie a unor unităţi de măsură

Energie, căldură

1 J = 10^7 erg = 0,239006 cal = $0,6241 \times 10^{19}$ eV
1 erg = 10^{-7} J = $0,239006 \times 10^{-7}$ cal = $0,6241 \times 10^{12}$ eV
1 cal = 4,184 J = $4,184 \times 10^7$ erg = $2,611162 \times 10^{19}$ eV
1 eV = $1,60207 \times 10^{-19}$ J = $1,60207 \times 10^{-12}$ erg = $0,382904 \times 10^{-19}$ cal

Presiune

1 N/m^2 = 10^{-5} bar = $1,01972 \times 10^{-5}$ at = $9,86923 \times 10^{-6}$ atm =
= $7,50062 \times 10^{-3}$ mm Hg = 0,101972 mm H_2O
1 bar = 10^5 N/m^2
1 at = 1 kgf/cm^2 = $9,80665 \times 10^5$ N/m^2
1 atm = $1,01325 \times 10^5$ N/m^2
1 mm Hg = 1 Torr = $1,33322 \times 10^2$ N/m^2
1 mm H_2O = 9,80665 N/m^2

BIBLIOGRAFIE

Pentru a veni în ajutorul celor ce doresc să aprofundeze studiul fizicii moleculare, după fiecare referinţă bibliografică vom indica (între paranteze) tipul lucrării şi, eventual, la ce capitole din lucrarea de faţă se referă. Vom utiliza următoarele abrevieri:

T. - Termodinamică - lucrări monografice
S. - Fizică statistică - lucrări monografice
F.M. - Fizică moleculară - lucrări monografice
A. - În cazul lucrărilor monografice, această abreviere va indica - tratare avansată, pentru fizicieni şi chimişti
C.U. - Cursuri universitare
M. - Manuale, utile pentru începători
Cap. - Lucrări recomandate pentru aprofundarea studiului unor capitole (numerotarea capitolelor conform lucrării de faţă)
Apl. - Lucrări ce tratează probleme aplicative (cu referire la un anumit capitol)
Ist. - Unele dintre primele lucrări de termodinamică apărute la noi în ţară; se pot găsi indicaţii privind istoria constituirii termodinamicii şi a fizicii statistice ca domenii de sine stătătoare ale fizicii.

•

1. R. Balian, From Microphysics to Macrophysics, 2 vol., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991 (S.A.)
2. D. Balla, R.V.Deutsch, Introducere în fizica temperaturilor joase, Editura Academiei, Bucureşti, 1970 (Cap. 9)
3. I.P. Bazarov, Termodinamika, Gosizdat, Moskva, 1961 (T.)
4. N. Bărbulescu şi colab., Teoria cinetico-moleculară a gazelor, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1972 (F.M.)
5. N. Bărbulescu, Fizică moleculară şi căldură, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1970 (C.U.)
6. P. Bogdan, Metodele termodinamice, Iaşi, 1924 (Ist.).
7. A.F. Brown, Statistical Physics, University Press, Edinburgh, 1968 (S.)

8. G. Bruhat, Cours de Physique générale. Thermodinamique, Masson et C[ie], Paris, 1968 (C.U.)
9. S.G. Brush, Kinetische Theorie, Band 1,2, Springer-Verlag, Berlin, 1970 (F.M.A.)
10. Gh. Ciobanu, O. Gherman, L. Saliu, Fizică moleculară, termodinamică şi fizică statistică pentru perfecţionarea profesorilor, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983 (C.U.A.)
11. Gh. Ciobanu, Curs de termodinamică şi fizică statistică, 3 vol., curs multiplicat, Universitatea Bucureşti, 1982 (C.U.)
12. J.T. Davies, E.K. Rideal, Interfacial Phenomena, Academic Press, New York - London, 1963 (cap.11)
13. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, D.H. Everett, Surface Tension and Adsorption, Longmans, Green & Co LTD, London, 1966 (Cap. 11)
14. G. Dévoré, R. Annequin, Cours de Physique. Thermodynamique et chaleur, Librairis Vuibert, Paris, 1966 (C.U.)
15. F.P. Durham, Thermodynamics, Prentice-Hall, Inc. Englewood Clifs, N.J., 1965 (C.U.)
16. F.X. Eder, Moderne Messmethoden der Physik, Teil 2, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1956 (Cap.1,2,8).
17. E. Fermi, Termodinamica, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1969 (T)
18. R.P.Feynman, Fizică modernă, vol. I, Editura Tehnică, Bucureşti, 1969 (C.U.)
19. B.H. Flowers, E. Mendoza, Properties of Matter, John Wiley & Sons LTD, London, 1970 (S)
20. Z. Gàbos, Termodinamica fenomenologică, Editura Academiei, Bucureşti, 1959 (C.U.)
21. Z. Gàbos, O. Gherman, Termodinamica şi Fizica statistică, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1964 (C.U.)
22. N. Georgescu-Roegen, Legea entropiei şi procesul economic, Editura Politică, Bucureşti, 1979 (Apl.Cap.4)
23. O. Gherman, L. Saliu, Fizică Statistică, Editura Tehnică, Bucureşti 1977 (C.U.)
24. E.A. Guggenheim, Thermodynamics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967 (T.A.)
25. K. Guminski, Termodinamica proceselor ireversibile, Editura Academiei, Bucureşti, 1964 (Apl.)
26. D. Halliday, R. Resnick, Fizica, vol. 1, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975 (M.)
27. M. Ignat, Curs de termodinamică şi fizică statistică, Partea I, curs multiplicat, Universitatea "Al.I.Cuza", Iaşi, 1981 (C.U.)

28. A. Kikoïne, I. Kikoïne, Physique Moleculaire, Editions MIR, Moscou, 1979 (F.M.)
29. V.A.Kirillin, V.V. Sîcev, A.E. Seindlin, Termodinamica (traducere din limba rusă), Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1985 (T.)
30. C. Kittel, Thermal Physics, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, 1969 (T.A.)
31. C. Kittel, Introducere în Fizica corpului solid, traducere din limba engleză, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972 (cap.10)
32. R. Kubo, Statistical Mechanics, Amsterdam, 1965 (S.A.)
33. R. Kubo, Thermodynamics, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968 (T.A.)
34. T. Landau, E.M. Lifchitz, Physique statistique, Editions MIR, Moscou, 1967 (S.A.)
35. L.D. Landau, E.M. Lifşiţ, Fizica statistică, traducere din limba rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1988 (S.A.)
36. V.G. Levici, Introducere în fizica statistică, traducere din limba rusă, Editura Tehnică, Bucureşti, 1957 (S.)
37. R.B. Lindsay, Introduction to physical statistics, Dover Publ. Inc., New York, 1968 (S.)
38. F. Mandl, Statistical Physics, John Wiley & Sons. LTD., London, 1971 (S.)
39. D.I. Marchidan, M. Ciopec, Temperatură - scări, metode şi mijloace de măsurare, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977 (Apl.cap.1)
40. A.N. Matveev, Molekulearnaia Fizika, Izdatel'stvo Vîsşaia Schola, 1987 (C.U.)
41. A. Mohier, Thermodynamique, Libr. Delagrave, Paris, 1965 (T.)
42. C. Moisil, Termodinamica, Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1988 (T.A.)
43. A. Münster, Statistical Thermodynamics, 2 vol., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1969 (S.A.)
44. I.G. Murgulescu, E. Segal, Introducere în Chimia Fizică, vol. II, 1 (Teoria molecular-cinetică a materiei), Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1979 (F.M.A.)
45. I.G. Murgulescu, R. Vîlcu, Introducere în Chimia Fizică, vol. III, (Termodinamică chimică), Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1982 (T.A.)
46. S. Petrescu, V. Petrescu, Ireversibilitate, entropie, timp..., Editura Tehnică, Bucureşti, 1982 (Apl.cap.4)
47. C.N. Plăviţu, Fizica fenomenelor termice, Partea I-a - a III-a, Editura Hyperion XXI, Bucureşti, 1992 - 1994 (C.U.)

48. I. Pop, Fizică moleculară şi termodinamică, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975 (C.U.)
49. I.M. Popescu, Fizica, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982, (C.U.)
50. I. Prigogine, Introduction à la thermodynamique des processus irreversibles, Dunod, Paris, 1968 (T.A.)
51. I. Prigogine, De la existenţă la devenire, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1992 (Apl.Cap.4)
52. Şt. Procopiu, Termodinamica, Editura Laboratorului de Chimie Organică, Universitatea din Iaşi, 1948 (Ist.)
53. F. Reif, Fizică statistică, Cursul de Fizică Berkeley, vol. V, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983 (C.U.)
54. Y. Rocard, Thermodynamique, Masson et C^{ie}, Editeurs, Paris, 1967 (T.)
55. Yu.B. Rumer, M.Sh.Ryvkin, Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics, Mir Publishers, Moscow, 1980 (T.S.)
56. M. Rusu, Fizică moleculară, vol. I, II, curs multiplicat, Universitatea "Al.I.Cuza" Iaşi, 1986 (C.U.)
57. C. Sălceanu, Căldură şi Termodinamică, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968 (C.U.)
58. R.C. Seagrave, Biomedical Applications of Heat and Mass Transfer, The Iowa State University Press, 1971 (Apl. Cap.8)
59. F.W. Sears, M.W. Zemansky, H.D. Young, Fizică, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983 (C.U.)
60. V.V. Sîcev, Sisteme termodinamice complexe, traducere din limba rusă, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982 (T.A.)
61. D.V. Sivuhin, Obşcii Kurs Fiziki, Tom II, Izdatel'stvo Nauka, Moskva, 1975 (C.U.)
62. S. Sternberg, O. Landauer, C. Mateescu, D. Geana, T. Vişan, Chimie fizică, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981 (C.U.)
63. S. Ţiţeica, Elemente de Mecanică Statistică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1956 (Cap.7)
64. S. Ţiţeica, Termodinamică, Editura Academiei Bucureşti, 1982 (C.U.)
65. R. Vîlcu, Termodinamică chimică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1975 (Apl.cap.11)
66. R. Vîlcu, A. Dobrescu, Termodinamica proceselor ireversibile, Editura Tehnică, Bucureşti, 1982 (S.A.)
67. K. Wark, Thermodynamics, McGraw-Hill Book Company, 1983 (T.)
68. M. Zemansky, Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill, London, 1957 (T.).